

# THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

**Jean-Claude CUBAUD**

Ingénieur I.N.S.A.

---

PREMIERE THESE

## Propriétés du ciment portland artificiel dopé au chlorure de calcium

---

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

---

Soutenues le 16 Décembre 1967, devant la Commission d'Examen.

---

MM. Ch. EYRAUD .....

Président

Y. TRAMBOUZE ....

M. CHEVRETON. ....

M. MURAT .....

} Examinateurs

---

LYON

Imprimerie BOSC Frères  
42, quai Gailleton, 42

---

1967



# THÈSES

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

Mention Sciences Appliquées

PAR

**Jean-Claude CUBAUD**

Ingénieur I.N.S.A.

---

PREMIERE THESE

## Propriétés du ciment portland artificiel dopé au chlorure de calcium

---

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

---

Soutenues le 16 Décembre 1967, devant la Commission d'Examen.

---

|                      |                |
|----------------------|----------------|
| MM. Ch. EYRAUD ..... | Président      |
| Y. TRAMBOUZE....     | } Examinateurs |
| M. CHEVRETON....     |                |
| M. MURAT.....        |                |

---

LYON

Imprimerie BOSC Frères  
42, quai Gailleton, 42

---

1967



Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,  
DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. DAVID L.  
BOIDIN

Professeurs

|                 |                                    |
|-----------------|------------------------------------|
| MM. LONGCHAMBON | Minéralogie                        |
| PRETTRE         | Chimie industrielle                |
| COURTY          | Chimie-Physique                    |
| KUHNER          | Botanique                          |
| MALECOT         | Mécanique rationnelle et appliquée |
| PARIS           | Chimie minérale                    |
| AUMERAS         | Chimie générale II                 |
| JANIN           | Physique générale                  |
| FLANDRIN        | Géologie appliquée                 |
| BERNARD         | Physique industrielle              |
| NIGON           | Zoologie expérimentale             |
| GAUTHIER Henri  | Géologie générale                  |
| WAUTIER         | Zoologie                           |
| CHOPIN          | Chimie biologique                  |
| CUEILLERON      | Chimie                             |
| BRACONNIER      | Calcul différentiel et intégral    |
| EYRAUD Charles  | Chimie-Physique appliquée          |
| SARAZIN         | Physique nucléaire                 |
| BOIDIN          | Microbiologie et Mycologie         |
| PERES           | Physiologie                        |
| MESNARD         | Electronique                       |

### Professeurs (suite)

|                    |                                          |
|--------------------|------------------------------------------|
| MM. GRANDMONTAGNE  | Physique                                 |
| BOUTILLIER         | Minéralogie                              |
| LAFOUCRIERE        | Physique nucléaire théorique             |
| DREUX              | Chimie organique                         |
| TEICHNER           | Chimie industrielle                      |
| PAVANS de CECCATTY | Zoologie                                 |
| MERLIN             | Chimie analytique                        |
| DUFAY Maurice      | Physique de l'Atmosphère                 |
| PHILBERT           | Physique nucléaire                       |
| COHEN-ADAD         | Chimie                                   |
| DAVID Louis        | Géologie générale                        |
| CHANEL             | Psychophysiologie                        |
| MAURY              | Méthodes mathématiques de la<br>Physique |
| DEPRAZ             | Physique nucléaire                       |
| GAUTHIER Jean      | Chimie                                   |
| GAUME              | Physique expérimentale                   |
| UZAN               | Physique                                 |
| LEGAY              | Biologie animale                         |
| LAFORGUE           | Physique                                 |
| GERMAIN            | Chimie                                   |
| CHENEVOY           | Géologie appliquée                       |
| BIGAY              | Astronomie                               |

### Professeurs sans chaire

|                |                   |
|----------------|-------------------|
| MM. FERON      | Mathématiques     |
| GINET          | Zoologie          |
| ASCH           | Physique          |
| MICHEL Pierre  | Minéralogie       |
| Mlle MAITROT   | Physique          |
| MM. GEVIN      | Géologie générale |
| PONASSE        | Mathématiques     |
| d'INCAN        | Physique C. S. U. |
| LEFEBVRE       | Mathématiques     |
| PERNET         | Mathématiques     |
| CHERY          | Physique          |
| BERGEON        | Physique C. S. U. |
| Mlle GAUTHERON | Chimie biologique |
| MM. DESCOTES   | Chimie organique  |
| ERBEIA         | Physique          |
| Mme ERICSON    | Physique générale |
| MM. LEMOIGNE   | Botanique         |

Professeurs sans chaire (suite)

|     |                 |                       |
|-----|-----------------|-----------------------|
| MM. | MARTEL          | Mécanique             |
|     | MATHIEU         | Mécanique des Fluides |
|     | MICHEL Georges  | Biochimie             |
|     | PICARD Philippe | Mathématiques         |
|     | LEBRETON        | Biologie végétale     |
|     | TOUSSET         | Chimie propédeutique  |

Maîtres de Conférences

|      |            |                               |
|------|------------|-------------------------------|
| MM.  | DEMARCO    | Géologie générale             |
|      | DAVID Jean | Biologie animale              |
|      | FEUVRAIS   | Physique-Electricité          |
|      | SCHMITT    | Physique C. P. E. M.          |
|      | LAURENT    | Chimie organique              |
|      | ROT        | Mathématiques                 |
|      | BETHOUX    | Mathématiques T. M. P.        |
| Mlle | CALAIS     | Mathématiques                 |
| M.   | GUSAKOW    | Physique                      |
| Mlle | THOMAS     | Physique                      |
| MM.  | AUBIN      | Analyse numérique             |
|      | BUCHWALTER | Mathématiques                 |
|      | BOUZON     | Mathématiques C. S. U.        |
|      | COSNIER    | Psychophysiologie             |
| Mlle | LAMOURE    | Biologie végétale             |
| MM.  | PORTHAULT  | Chimie C. S. U.               |
|      | VALLET     | Chimie macromoléculaire       |
|      | HAUGAZEAU  | Analyse numérique             |
|      | ENAY       | Géologie                      |
|      | BERTHET    | Biologie végétale C. P. E. M. |
|      | BRUN       | Biologie animale              |
|      | DELMAU     | Physique                      |
|      | EL BAZ     | Physique-Electricité          |
|      | FONTANGES  | Physiologie                   |
|      | HUET       | Chimie C. P. E. M.            |

Maître de Conférences adjoint

|    |         |        |
|----|---------|--------|
| M. | PIERRON | Chimie |
|----|---------|--------|

Conseiller Administratif

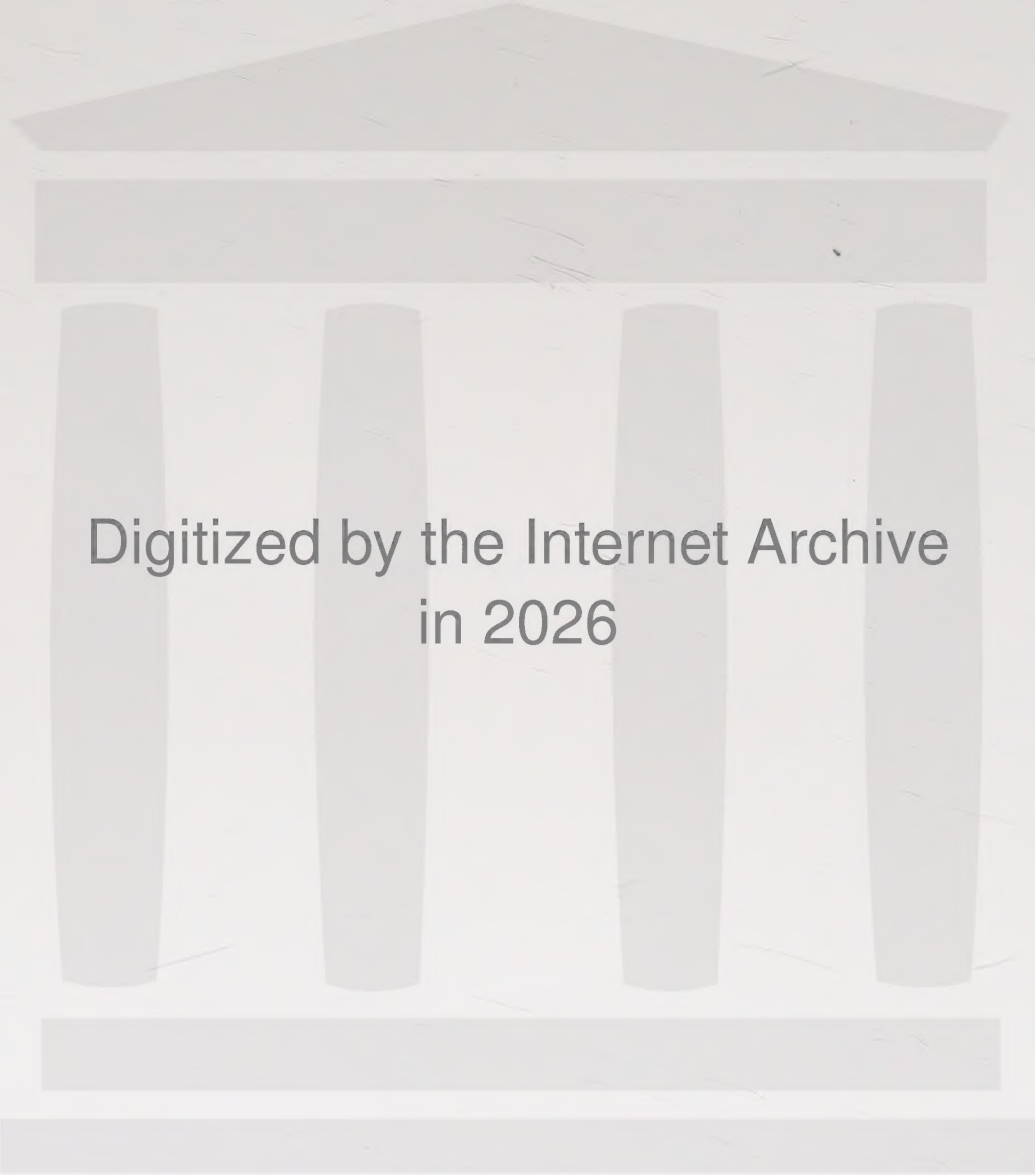
|    |        |
|----|--------|
| M. | BURNET |
|----|--------|

Secrétaire principal honoraire

|    |      |
|----|------|
| M. | ROUX |
|----|------|



A ma Famille



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41552601\\_0035](https://archive.org/details/IA41552601_0035)

## AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherches sur les Matériaux de Construction du Département de Mécanique de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. Que Monsieur le Professeur Charles EYRAUD, Directeur du Département, trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour le soutien et l'intérêt qu'il a portés à mes recherches, pour les éminents conseils qu'il m'a donnés et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur de Recherches au C.N.R.S. et à Monsieur M. CHEVRETON, Maître de Conférences à l'I.N.S.A., pour avoir bien voulu examiner cette étude et participer à ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur M. MURAT, Chargé de Recherches au C.N.R.S. qui a suivi la progression de ce travail et n'a cessé de me prodiguer son assistance et ses encouragements.

Mademoiselle C. BARDOT et Monsieur G. BERODIAS m'ont facilité les essais de microscopie et de diffraction des rayons X, je leur en suis très reconnaissant

Que tous mes camarades des Laboratoires de Construction Civiles soient assurés de mon amicale sympathie



## INTRODUCTION

Matériau d'une époque, occupant une position clé dans l'économie, le ciment a vu sa production annuelle atteindre 459 millions de tonnes en 1966 ; la part de la France, cinquième producteur mondial, étant de 23 millions de tonnes.

Le ciment, mélangé à l'eau en pâte plus ou moins épaisse, durcit et peut agglomérer une forte proportion de matériaux inertes. Avec les sables et les graviers, il donne respectivement les mortiers et les bétons.

Chronologiquement, les recherches sur ce sujet ont d'abord concerné des suspensions aqueuses plus ou moins concentrées en produits anhydres, et les conclusions auxquelles on a abouti alors n'étaient pas transposables aux cas des pâtes liantes normalement utilisées dans les bétons. En poursuivant l'étude, on a essayé de se rapprocher le plus possible des concentrations réalisées industriellement mais les composés utilisés étaient des composés purs, de fractions granulométriques bien définies.

Parallèlement, la diversité des utilisations du ciment, jointe à des impératifs économiques, a conduit à utiliser des adjuvants. Ces produits, ajoutés en petite quantité, confèrent au béton des qualités particulières qui le rendent apte à jouer des rôles de plus en plus nombreux et à résister à des sollicitations de plus en plus sévères. C'est ainsi que les accélérateurs de prise, comme le chlorure de calcium, facilitent

le bétonnage par temps froids et, à température ordinaire, accroissent le rythme de travail.

Compte tenu de ce qui précède , notre but a été d'étudier, dans des conditions de mise en oeuvre et de conservation identiques à celles réalisées dans la pratique du béton, les propriétés du ciment Portland artificiel dopé au chlorure de calcium.

Le béton est surtout utilisé pour ses qualités mécaniques. Dans la majorité des cas, il est allié à l'acier pour constituer le béton armé ou précontraint. Nous avons alors été conduits à adopter le plan suivant :

- 1) Généralités et données bibliographiques
- 2) Techniques expérimentales
- 3) Influence du chlorure de calcium sur les produits d'hydratation
- 4) Influence du chlorure de calcium sur les propriétés mécaniques et la tenue au gel
- 5) Influence du chlorure de calcium sur la possibilité de corrosion des aciers.

## CHAPITRE I

### GENERALITES ET DONNEES BIBLIOGRAPHIQUES

Le clinker de ciment est un mélange hétérogène de plusieurs phases solides. De petits cristaux de silicates bicalcique et tricalcique sont scellés dans un mélange interstitiel cristallisé composé d'aluminate tricalcique et d'une solution solide d'aluminoferrite tétracalcique, d'oxyde de calcium, d'alumine et d'oxyde ferrique (1).

Les premières réactions du ciment Portland avec l'eau sont assez violentes; aussi ajoute-t-on du sulfate de calcium, sous forme de gypse généralement, pour régulariser ces réactions de départ.

En présence d'eau, les constituants anhydres instables s'hydratent pour donner naissance à de nouveaux constituants hydratés stables, au cours d'une évolution complexe qui englobe ce que l'on a coutume d'appeler la "prise" et le "durcissement". La quantité d'eau étant insuffisante pour les dissoudre complètement, les constituants anhydres se dissolvent jusqu'à saturation. La solution est alors sursaturée par rapport aux constituants hydratés stables qui cristallisent. C'est cette première cristallisation, accompagnée d'une brusque discontinuité dans la viscosité de la pâte, qui constitue le début de "prise". La continuation du processus d'hydrata-

tion accompagnée du feutrage et de la soudure des individus cristallins formés constitue le "durcissement". (2)

Dans tout ce qui suit nous adopterons parfois la nomenclature classique de l'industrie cimentière :

$\overline{C}$  désignera l'oxyde de calcium  $Ca\ O$

$\overline{S}$  " la silice  $SiO_2$

$\overline{H}$  " l'eau  $H_2O$

$\overline{A}$  " l'alumine  $Al_2O_3$

$\overline{F}$  " l'oxyde de fer  $Fe_2O_3$

## 11) LE CLINKER, STRUCTURES DES CONSTITUANTS ANHYDRES :

### 111) Formation et composition du clinker :

Au cours de la cuisson, à environ 1450°C, du mélange de calcaire et d'argile, conduisant à la formation du clinker de ciment Portland, s'établit un état d'équilibre défini comme suit : (3)

- l'oxyde de fer réagit avec l'alumine et la chaux pour former  $\overline{C}_4\overline{AF}$ .
- l'alumine non utilisée dans  $\overline{C}_4\overline{AF}$  se combine avec la quantité nécessaire de chaux pour former  $\overline{C}_3\overline{A}$ .
- l'oxyde de calcium qui n'entre pas dans les combinaisons précédentes réagit avec la silice. Il se forme d'abord du silicate bicalcique  $\overline{C}_2\overline{S}$  jusqu'à ce que toute la silice soit employée. Puis  $\overline{C}_2\overline{S}$  se combine avec l'excès de chaux pour donner du silicate tricalcique  $\overline{C}_3\overline{S}$ . Si de la chaux subsiste encore quand tout  $\overline{C}_2\overline{S}$  est passé à l'état de  $\overline{C}_3\overline{S}$  elle reste sous forme de chaux libre CaO.
- la magnésie MgO reste en dehors des combinaisons.

Dans le ciment industriel le silicate tricalcique ne se rencontre pas à l'état pur mais sous forme d'alite, composée de  $\overline{C}_3\overline{S}$  et d'inclusions de  $\overline{C}_3\overline{A}$  et de MgO. (1) (4)

### 112) Données cristallographiques sur les constituants anhydres

a) le silicate tricalcique de l'alite est cristallisé dans le système monoclinique. Le groupe d'espace et la structure détaillée n'ont pas été déterminés. En pratique, l'alite est caractérisée en diffraction X par les raies dues à  $\overline{C}_3\overline{S}$  (tableau 1)

TABLEAU I

Raies de diffraction X caractéristiques de l'alite

| hkl | $d_{hkl}^{\circ}$ (Å) | angles de Bragg<br>$\lambda : \text{CuK}\alpha$ | références |
|-----|-----------------------|-------------------------------------------------|------------|
| 009 | 2,776                 | 16,11                                           | (1)        |
| 405 | 2,608                 | 17,18                                           | (1, 6)     |
| 225 | 2,606                 | 17,19                                           | (1)        |
| 401 | 3,03                  | 14,7                                            | (4, 6)     |
| 402 | 2,976                 | 15,0                                            | (5)        |
| -   | 3,02                  | 14,78                                           | (3)        |
| -   | 2,77                  | 16,14                                           | (3)        |
| -   | 2,73                  | 16,39                                           | (3)        |

b) Pour identifier le silicate bicalcique monoclinique on se contente en pratique d'une seule raie située selon les auteurs à  $d = 2,87 \text{ Å}^{\circ}$  (3) ou  $d = 2,88 \text{ Å}^{\circ}$  (4).

c) L'aluminate tricalcique cubique donne une réflexion intense pour  $d = 2,693 \text{ Å}^{\circ}$  (1).

d) Le problème de la phase ferrite est plus délicat. Sa composition peut en effet varier autour de la formule moyenne  $\overline{\text{C}}_4\overline{\text{AF}}$  et c'est encore dans chaque cas une raie intense qui permet de distinguer les différents produits (7) :

|                                                 |                                 |                                                                 |                                 |
|-------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| pour $\overline{\text{C}}_2\overline{\text{F}}$ | : $d = 2,68 \text{ Å}^{\circ}$  | pour $\overline{\text{C}}_6\overline{\text{AF}}_2$              | : $d = 2,656 \text{ Å}^{\circ}$ |
| $\overline{\text{C}}_4\overline{\text{AF}}$     | : $d = 2,645 \text{ Å}^{\circ}$ | $\overline{\text{C}}_6\overline{\text{A}}_2\overline{\text{F}}$ | : $d = 2,632 \text{ Å}^{\circ}$ |

## 12) REACTIONS D'HYDRATATION DU CIMENT PORTLAND

### STRUCTURE DES COMPOSES HYDRATES

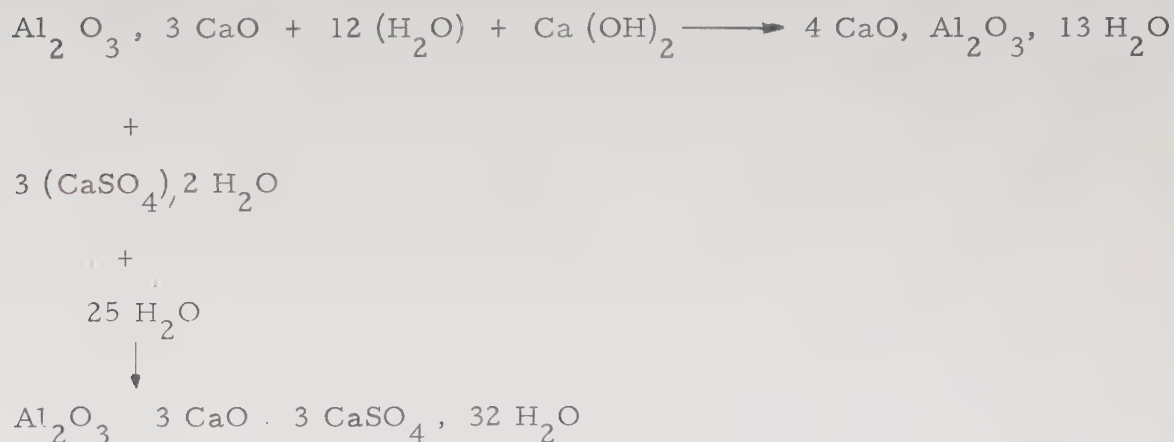
#### 121) Réactions d'hydratation

##### a) Hydratation de l'aluminate

En présence d'eau, la chaux, les sulfates et les oxydes alcalins passent très rapidement en solution (le pH est voisin de 13).

L'hydroxyde de calcium, provenant d'une légère hydrolyse du si-

licate tricalcique et de l'hydratation de la chaux libre CaO, ainsi que les sulfates se combinent d'abord avec l'aluminate tricalcique suivant ce double schéma (8) :



Le trisulfoaluminate de calcium hydraté, formé sur les grains, donne une couche protectrice qui a l'apparence d'un gel et retarde l'hydratation.

Après sept jours, selon GREENE (9), il y a apparition du composé  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ CaO}, \text{CaSO}_4, 12 \text{ H}_2\text{O}$  et probablement d'autres phases mixtes de ce composé avec l'aluminate tétracalcique hydraté et le sulfate de calcium.

Pour N. FUKUDA et M. YAMADA (10) l'hydratation de l'aluminate s'effectue en deux temps, rapidement jusqu'à six heures, puis lentement. On obtient :



#### b) Hydratation de la phase ferrite

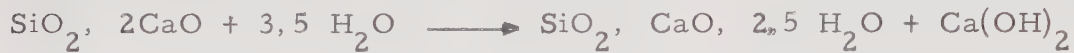
Selon les résultats de SCHWIETE et IWAI (11) l'hydratation de la phase ferrite pure conduit, à 25°C, à la formation du composé  $(\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3) 3 \text{ CaO}, 6 \text{ H}_2\text{O}$  cubique avec une petite

quantité de phase hexagonale.

c) Hydratation des silicates :

Plusieurs processus d'hydratation ont été proposés :

Selon LAFUMA (12)



Selon HANSEN (13)



Selon TAYLOR (1) et GREENE (9)



SCHWIETE et LUDWIG (14) proposent un intervalle de composition :



avec un rapport  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  variant entre 0,8 et 2,0

Les silicates hydratés formés constituent des gels qui s'apparentent à un minéral naturel : la tobermorite.

122) Données cristallographiques sur les constituants hydratés

a) L'hydroxyde de calcium  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ou Portlandite : il apparaît sous forme de cristaux hexagonaux de structure feuilletée de quelques microns de diamètre. Il provient de l'hydrolyse de  $\overline{\text{C}}_3\overline{\text{S}}$ , de  $\overline{\text{C}}_2\overline{\text{S}}$  et éventuellement de l'hydratation de CaO libre. Il est susceptible de se carbonater à l'air.

Son diagramme de poudre fait l'objet de la fiche A. S. T. M. n° 4, 0733.

b) Le silicate de calcium hydraté ou Tobermorite : formé en même temps que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , il est très faiblement cristallisé. Il peut absorber ou perdre de l'eau en changeant de dimensions, ce qui explique les phénomènes de gonflement dans l'eau et de retrait à l'air (8).

A la suite de nombreuses recherches sur le système  $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  on a constaté que la composition des silicates de calcium hydratés dépend de la teneur en CaO de la solution. Le silicate hydraté le plus pauvre en chaux a, comme la tobermorite, un rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  de 0,83. Quand la teneur en CaO augmente, le rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  croît jusqu'à 1,5. W. RICHARTZ et F. W. LOCHER (15) ont montré que les silicates de calcium hydratés donnent des diffractogrammes X semblables malgré leurs teneurs différentes en CaO. Ces auteurs précisent également qu'en dépit de cette analogie structurale, les silicates de calcium pauvres en chaux sont en général foliacés ; alors que ceux qui sont riches en chaux affectent une forme fibreuse. La discontinuité se situerait pour un rapport  $\text{CaO/SiO}_2$  voisin de 1,3 - 1,4.

Les raies caractéristiques, selon les différents auteurs, sont rapportées tableau n°2.

TABEAU n° 2

Raies caractéristiques des silicates de calcium hydratés

| Produit                                                     | d (Å)                        | angles de Bragg<br>$\lambda : \text{CuK}\alpha$ | Références |
|-------------------------------------------------------------|------------------------------|-------------------------------------------------|------------|
| CSH (I)<br>$0,8 < \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} \leq 1,5$ | 12,5<br>3,07<br>2,80<br>1,83 | 3,53<br>14,53<br>15,97<br>24,89                 | (1)        |
| CSH (II)<br>$1,5 < \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2} < 2,0$   | 9,8<br>3,07<br>2,80<br>1,83  | 4,5<br>14,53<br>15,97<br>24,89                  | (1)        |
| CSH dans la<br>pâte de<br>ciment                            | 3,05<br>2,79<br>1,82         | 14,63<br>16,03<br>25,04                         | (17)       |
|                                                             | 3,07<br>2,80<br>1,83         | 14,53<br>15,97<br>24,89                         | (18)       |
|                                                             | 3,1<br>2,9<br>2,8            | 14,39<br>15,40<br>15,97                         | (16)       |

En fait H. G. SMOLCZYK (16) considère que les angles de diffraction de  $\overline{\text{CSH}}$  varient de  $14,39^\circ$  à  $15,40^\circ$ , qu'ils peuvent atteindre  $15,97^\circ$  et qu'il y a donc une possibilité de confusion avec l'angle caractéristique de la calcite ( $14,68^\circ$ ).

c) Les données concernant les autres corps susceptibles de se former au cours de l'hydratation sont consignées dans le tableau n° 3.

TABLEAU n° 3

Raies caractéristiques de produits hydratés

| Produit                                                                  | d (Å)                        | angles de Bragg<br>λ : CuKα     | Références  |
|--------------------------------------------------------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------|
| $\overline{C}_4 \overline{A} \overline{H}_n$                             | 8,20<br>4,10<br>3,90<br>2,90 | 5,39<br>10,83<br>11,39<br>15,40 | (19)        |
| $\overline{C}_3 \overline{A}, \overline{CH}, nH_2O$                      | 8,18<br>4,09                 | 5,40<br>10,86                   | (20)        |
| $\overline{C}_3 \overline{A}, \overline{CH}, nH_2O$                      | 7,82<br>3,94                 | 5,65<br>11,27                   | (20)        |
| $\overline{C}_3 \overline{A}, (\overline{CH}, Ca CO_3) nH_2O$            | 7,86<br>3,93                 | 5,62<br>11,30                   | (16)        |
| $\overline{C}_3 \overline{A}, Ca CO_3, nH_2O$                            | 7,74<br>3,79                 | 5,71<br>11,73                   | (16)        |
| $\overline{C}_3 \overline{A}, Ca CO_3, 12 H_2O$                          | 7,60<br>3,80<br>2,86         | 5,82<br>11,70<br>15,62          | 1           |
| $\overline{C}_3 \overline{A}, 3 CaSO_4, \overline{H}_{30} - 32$          | 9,7<br>5,6                   | 4,55<br>7,91                    | (1)(16)(18) |
| $\overline{C}_3 \overline{A}, CaSO_4, \overline{H}_{12}$                 | 8,96<br>4,48                 | 4,93<br>9,90                    | (16)        |
|                                                                          | 8,92<br>4,46                 | 4,93<br>9,94                    | ( 1)        |
| $\overline{C}_3(\overline{A}, \overline{F}) CaSO_4, \overline{H}_{12}$   | 7,08<br>3,56                 | 6,25<br>12,50                   | (21)        |
| $\overline{C}_3(\overline{A}, \overline{F}) 3 CaSO_4, \overline{H}_{32}$ | 7,75<br>4,44                 | 5,7<br>10,0                     | (21)        |
| $\overline{C}_3(\overline{A}, \overline{F}) 3(CaSO_4, Ca(OH)_2, nH_2O)$  | 9,83<br>9,61                 | 4,49<br>4,60                    | (16)        |

### 13) COMPORTEMENT THERMIQUE DU CIMENT PORTLAND ARTIFICIEL ET DE SES PRODUITS D'HYDRATATION :

#### 131) Ciment anhydre :

JEFFERY (22), YANNAQUIS et collaborateurs (23), NURSE et collaborateurs (24) ont étudié le comportement thermique des silicates tricalciques ( $\overline{C}_3\overline{S}$ ) par diffraction des rayons X. MIYABE et ROY (25) ont repris ce travail en complétant l'étude radiocristallographique par l'analyse thermique différentielle. Ils ont mis en évidence trois transformations cristallographiques entre 400 et 1000°C.

Entre 550 et 700°C :  $\overline{C}_3\overline{S}$  triclinique  $\longrightarrow$   $\overline{C}_3\overline{S}$  triclinique  $\longrightarrow$   $\overline{C}_3\overline{S}$  triclinique

La transformation lente entre 550 et 700°C est la superposition de deux transformations entre variétés tricliniques. Elle se traduit par des effets endothermiques importants à 575 et 675°C. Le pic à 675°C n'est pas observé au refroidissement.

Entre 910 et 970°C deux autres transformations se produisent, à savoir :

à  $910 \pm 10^\circ \text{ C}$   $\overline{C}_3\overline{S}$  triclinique  $\longrightarrow$   $\overline{C}_3\overline{S}$  monoclinique

à  $970 \pm 10^\circ \text{ C}$   $\overline{C}_3\overline{S}$  monoclinique  $\longrightarrow$   $\overline{C}_3\overline{S}$  rhomboédrique

Ces deux transformations sont également accompagnées d'effets endothermiques importants.

Le silicate bicalcique  $\overline{C}_2\overline{S}$   $\gamma$  monoclinique se transforme à 675°C en  $\overline{C}_2\overline{S}$   $\beta$  orthorhombique ou monoclinique (26), mais la transformation n'est pas décelable par analyse thermique différentielle. Elle s'accompagne d'une variation de volume de 10% (27).

Le gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  donne par analyse thermique différentielle deux pics endothermiques à 130 et 170°C respectivement, puis un petit pic exothermique entre 300 et 400°C (28).

Quant aux autres constituants ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  libre,  $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ) on ne peut envisager de les détecter par l'analyse thermique différentielle, étant donnés leurs pourcentages très faibles.

L'ensemble de ces résultats est donné dans le tableau n° 4.

TABLEAU n° 4

COMPORTEMENT THERMIQUE DES CONSTITUANTS DU CIMENT  
NON HYDRATE

| Composés                                                                                  | Transformations                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Température(°C)                              | Références       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|------------------|
| $\overline{\text{C}}_3\overline{\text{S}}$                                                | Triclinique I $\rightarrow$ Triclinique II<br>Triclinique II $\rightarrow$ Triclinique III<br>Triclinique III $\rightarrow$ Monoclinique<br>Monoclinique $\rightarrow$ Rhomboédrique                                                                                                                 | 575 (-)<br>675 (-)<br>910 (-)<br>970 (-)     | (22, 23, 24, 25) |
| $\overline{\text{C}}_2\overline{\text{S}}$                                                | Monoclinique $\delta \rightarrow$ Orthorh. $\beta$ ou Monocl. $\beta$ / Orthorh. $\beta$ ou Monocl. $\beta \rightarrow \overline{\text{C}}_2\overline{\text{S}}\alpha$                                                                                                                               | 675<br>1420                                  | (26, 27)         |
| $\overline{\text{C}}_3\overline{\text{A}}$<br>$\overline{\text{C}}_4\overline{\text{AF}}$ |                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                              |                  |
| GYPSE                                                                                     | $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$<br>$\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ANHYDRITE III}$<br>$\text{ANHYDRITE III} \rightarrow \text{ANHYDRITE II}$<br>$\text{ANHYDRITE II} \rightarrow \text{ANHYDRITE I}$ | 130 (-)<br>170 (-)<br>300-400(+)<br>1300 (-) | (28)             |
| $\text{CaCO}_3$<br>éventuelle-<br>ment,                                                   | $\text{CO}_2 + \text{CaO}$                                                                                                                                                                                                                                                                           | 800-900 (-)                                  |                  |

132) Produits formés au cours de l'hydratation :

Les résultats sont mentionnés dans le tableau n° 5. Nous reviendrons plus en détail sur la possibilité de formation de certaines de ces phases en exposant nos résultats expérimentaux.

TABLEAU n°5  
COMPORTEMENT THERMIQUE DES PRODUITS FORMES AU COURS  
DE L'HYDRATATION

| Composés                                                                                                                                                 | Transformations (ATD)              | Températures     | Références   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|------------------|--------------|
| Tobermorite 14 Å .....                                                                                                                                   |                                    | 128 (-)          | (30)         |
| Tobermorite 11 Å .....                                                                                                                                   | H <sub>2</sub> O+Tobermorite 9 Å   | 250-260 (-)      | (29, 30, 31) |
| Tobermorite 9 Å .....                                                                                                                                    | $\overline{CS}$                    | 800-850(+f)      | (29, 30, 31) |
| $\overline{CSH}$ (I) .....                                                                                                                               | $\overline{CS}$                    | 830-900(+F)      | (32)         |
| $\overline{CSH}$ (II) .....                                                                                                                              | $\overline{C}_2\overline{S}$       | variable         | (33)         |
| Gel de tobermorite .....                                                                                                                                 | $\overline{C}_2\overline{S}$       | 120 et 140 (+)   | (34) et (9)  |
| $\overline{C}_2\overline{S}$ hydraté .....                                                                                                               |                                    | 750 (-)          | (35)         |
| Phase Y ( $\overline{C}_6\overline{S}_3\overline{H}$ ) .....                                                                                             | $\overline{C}_2\overline{S}$       | 690 (-), 980 (-) | (36)         |
| $\overline{C}_3\overline{S}$ hydraté .....                                                                                                               | $\overline{C}_2\overline{S}$ + CaO |                  | (37)         |
| 3 CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub> ,<br>12 H <sub>2</sub> O .....                                                                 |                                    | 200 (-)          | (9)          |
| 4 CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 13H <sub>2</sub> O,<br>3 CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 3.CaSO <sub>4</sub> ,<br>31 H <sub>2</sub> O..... |                                    | 130 (-)          | (9)          |
| Ca(OH) <sub>2</sub> .....                                                                                                                                | CaO + H <sub>2</sub> O             | 540 (-)          | (9)          |
| CaCO <sub>3</sub> .....                                                                                                                                  | CaO + CO <sub>2</sub>              | 800-900 (-)      |              |
| Ferrites hydratées $\overline{C}_3(\overline{A}, \overline{F})$<br>H <sub>6</sub> .....                                                                  | Ca (OH) <sub>2</sub>               | 300 (-)          | (38)         |

Les signes (-) et (+) désignent respectivement des réaction endo ou exothermiques  
désigne un pic très faible, et F un pic très important.

#### 14) INFLUENCE DE L'ADJONCTION DE CHLORURE DE CALCIUM

L'usage d'ajouter du chlorure de calcium à l'eau des bétons de ciment Portland est intéressant à deux points de vue . Il permet, d'une part, de travailler pendant la saison froide à des températures inférieures à 0°C sans risque de gel. D'autre part, à la température ordinaire, il accélère la prise et le durcissement ce qui réduit la durée des travaux.

La plupart des explications proposées (19) admettent comme un fait acquis que l'aluminate tricalcique forme avec  $\text{CaCl}_2$  un sel de formule  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{CaO}, \text{CaCl}_2, x\text{H}_2\text{O}$ . Ce sel a été préparé par de nombreux auteurs (39 à 45). La plupart d'entre-eux adoptent la formule  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{CaO}, \text{CaCl}_2, 10 \text{H}_2\text{O}$ . La formule  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{CaO}, \text{CaCl}_2, 18 \text{H}_2\text{O}$  a été également envisagée (46). R. TURRIZIANI et G. SCHIPPA (19), en faisant varier le rapport molaire  $\text{CaCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , trouvent que le chloroaluminate de calcium hydraté, à la différence des sulfoaluminates, se présente sous une seule forme hydratée et que l'eau retenue au-dessus de 8 molécules doit être de nature zéolitique. A. M. ROSENBERG (47) a étudié directement l'action de  $\text{CaCl}_2$  sur le  $\overline{\text{C}_3\text{A}}$  du ciment et a trouvé que le taux de réaction, en particulier en présence de gypse, est trop lent pour rendre compte de l'accélération de la prise. Dans ce cas le gypse réagit d'abord avec  $\overline{\text{C}_3\text{A}}$  qui se dissout lentement. Le chlorure de calcium commence à réagir au bout de 6 heures et les complexes formés dans les deux cas sont stables pendant 13 jours. D'après R. C. SLOANE et collaborateurs (48) le taux d'hydratation de  $\overline{\text{C}_2\text{S}}$  et  $\overline{\text{C}_3\text{S}}$  est augmenté par la présence du sel mais  $\text{CaCl}_2$  n'entre pas en réaction avec ces composés. Pour E. P. ANDREEVA (49) le seul composé formé est  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{CaO}, \text{CaCl}_2, 10 \text{H}_2\text{O}$  à condition qu'il y ait assez de  $\text{CaCl}_2$ .

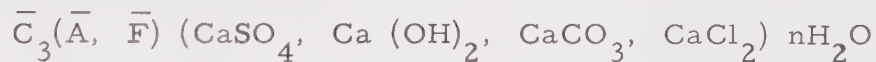
R. TURRIZIANI et G. SCHIPPA (19) indiquent les distances réticulaires suivantes pour  $\bar{C}_3\bar{A}$ ,  $CaCl_2$ ,  $nH_2O$ , (tableau n° 6).

TABLEAU n° 6

| $CaCl_2/Al_2O_3 = 1$<br>d (Å) | $CaCl_2/Al_2O_3 = 0,22$<br>d (Å) |
|-------------------------------|----------------------------------|
| 7,94 FF                       | 8,10 FF                          |
| 4,36 f                        | 6,36 ff                          |
| 3,94 FF                       | 4,45 f                           |
| 3,83 mf                       | 4,01 FF                          |
| 3,46 f                        | 3,88 f                           |
| 2,88 m                        | 2,89 mf                          |

Pour H.G. SMOLCZYK (16) les raies caractéristiques du chloroaluminate sont situées à 7,90 Å, 3,95 Å et 3,82 Å.

Il envisage en outre la formation du complexe :



avec comme raies caractéristiques  $d = 9,03 \text{ Å}$  et  $d = 7,69 \text{ Å}$ .



## C H A P I T R E II

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET APPAREILLAGE

#### 21) EXAMENS MICROSCOPIQUES :

##### 211) Microscopie optique

Les examens sont effectués à l'aide d'un microscope LEITZ ORTHOLUX.

Les échantillons sont préparés différemment suivant que l'observation est effectuée en lumière transmise ou en lumière réfléchie : dans le premier cas ils sont mis sous forme de lame mince et dans le second simplement polis. Pour obtenir les lames minces, le fragment d'échantillon, placé dans un moule cylindrique, est enrobé dans de l'araldite. L'ensemble est dégazé sous vide. Après durcissement de la résine la section est polie à sec, d'abord avec des papiers abrasifs, puis sur du drap enduit de pâte diamantée. On obtient la lame mince en découpant une tranche du cylindre précédent que l'on enrobe à nouveau dans l'araldite et que l'on attaque jusqu'à formation de la lame.

Dans certains cas d'examens en lumière réfléchie, les échantillons étant de taille suffisante, ils sont directement polis et examinés sans enrobage.

#### TECHNIQUE D'ATTAQUE

Les silicates apparaissent par attaque, pendant une seconde, d'une solution aqueuse à 1% d'acide nitrique mélangée à de l'alcool dans

les proportions  $1/4$ ,  $3/4$ .

Le silicate tricalcique est mis en évidence par une attaque de trois minutes d'une solution aqueuse à 1 % de borax.

Le silicate bicalcique apparait en exposant l'échantillon à des vapeurs d'acide fluorhydrique pendant quatre à cinq secondes.

- l'aluminate tricalcique est identifié à l'aide d'une solution aqueuse à 2 % de soude pendant 10 secondes.

- la phase ferrite se reconnaît à sa teinte claire.

#### 212) Microscopie électronique :

Nous avons utilisé le microscope électronique PHILIPS E.M. 100 de pouvoir séparateur égal à  $50 \text{ \AA}$  environ.

Les photographies présentées ultérieurement ont été effectuées à partir de dispersions aux ultra-sons de ciment hydraté. Une gouttelette de la suspension obtenue est déposée sur une membrane de carbone montée sur une grille porte-objet. Après séchage l'échantillon est prêt à être observé. L'épaisseur importante des particules ne nous a pas permis d'effectuer des diagrammes de diffraction électronique.

## 22) DIFFRACTION DES RAYONS X :

Le ciment anhydre a été étudié par la technique Debye Scherrer, les autres produits à l'aide du diffractomètre à compteur.

- a) diagramme photographique Debye Scherrer : le produit est monté sur une aiguille de verre. Le diagramme est effectué dans une chambre cylindrique SIEMENS ( $2\theta R = 360$  mm). On utilise la radiation  $K\alpha$  du cuivre,  $K\beta$  est éliminée par un filtre de nickel.
- b) diffractogrammes : on utilise un diffractomètre C G R équipé d'un monochromateur à lame de quartz, d'un goniomètre Berthold et d'un compteur Geiger à faible temps mort. Sauf indication contraire la longueur d'onde utilisée est celle de  $Cu K\alpha 1$  ( $\lambda = 1,54051 \text{ \AA}$ ). Deux sortes de préparations sont utilisées :

- des échantillons en poudre ( $< 100 \mu$ )
- des fragments de ciment hydraté polis sur une face.

Certains essais utilisant un support rotatif permettant à l'échantillon de tourner dans son propre plan ont été effectués mais ils ne donnent pas de meilleurs diagrammes.

## 23) TRAITEMENTS THERMIQUES : Analyse thermique différentielle

Les essais sont effectués sur des poudres obtenues par broyage du ciment hydraté et tamisage à 100 microns. Nous avons réalisé le bloc d'analyse en acier réfractaire N S 30. Il comporte trois cellules cylindriques en alumine réfractaire. La première contient le ciment étudié, les autres une substance inerte (magnésie calcinée RP). Cette substance doit être recuite avant l'essai sinon elle manifeste un pic sensible à 380°C. Le traitement thermique auquel est soumis l'échantillon est effectué à l'aide d'un four ADAMEL programmé à 300°/h. Les variations de température entre l'échantillon et le témoin sont observées par un millivoltmètre enregistreur SEFRAM. La température est mesurée avec un potentiomètre MECI. Les thermocouples sont en nickel chrome-nickel allié à soudure protégée et gainés. Une boîte de soudure froide CORECI maintient la compensation du potentiomètre à 65°C.

La figure 1 représente l'ensemble de l'installation.

## 24) DOSAGES CHIMIQUES

### 241) Dosage des carbonates

L'échantillon auquel on a ajouté de l'anhydride tungstique est placé dans une enceinte en quartz (figure 2) et traité thermiquement pendant une heure à 1000°C. La décomposition du ciment hydraté conduit à la formation de vapeur d'eau et éventuellement de gaz carbonique entraînés par un courant d'oxygène gazeux. La vapeur d'eau est piégée sur du perchlorate de magnésium contenu dans un tube en U. Le gaz carbonique est fixé dans un absorbeur contenant de l'amiante sodée et du perchlorate de magnésium. La variation de poids de l'absorbeur au cours de la manipulation fournit directement la quantité de gaz carbonique provenant de la décomposition du carbonate de calcium contenu

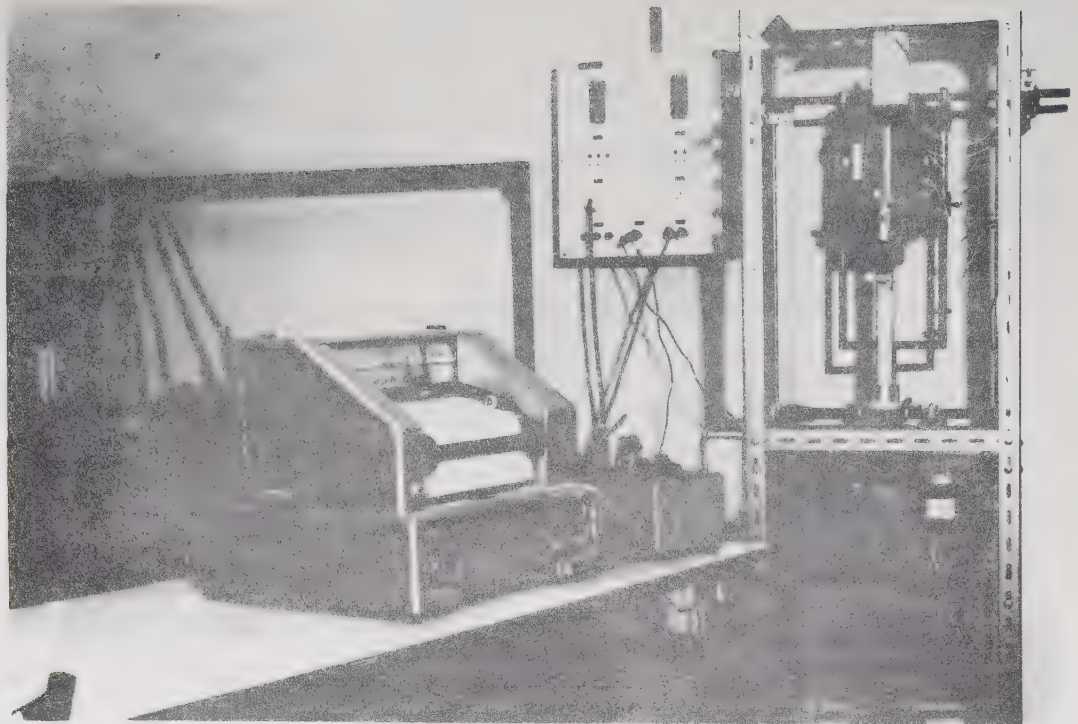


Fig. 1 - Vue d'ensemble du dispositif A. I. D.

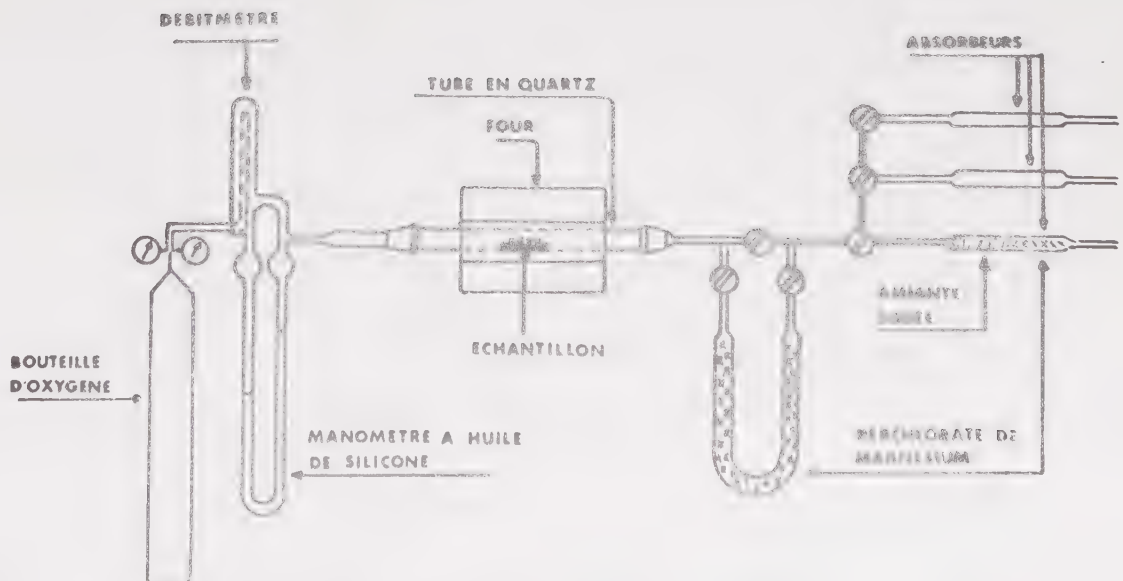


Fig. 2 - Schéma du dispositif de mesure des carbonates.

dans le ciment étudié.

Ce dispositif nous permet également d'obtenir l'eau fixée par l'hydratation du ciment.

242) Dosage des chlorures :

L'échantillon de ciment est broyé, séché sous vide, et pesé. Il est mis en suspension dans de l'eau distillée, le rapport volume eau sur poids de ciment étant constant. L'ensemble est placé dans un récipient et traité par un agitateur magnétique pendant trois minutes. Après filtration les chlorures sont dosés par la méthode de MOHR (solution de nitrate d'argent M/10 en présence de chromate de potassium). La fin de titrage est indiquée par apparition de la coloration brun-rouge persistante du chromate d'argent.

Un millilitre de  $\text{Ag NO}_3 \cdot 10^{-1} \text{ M}$  correspond à 5,55 mg de  $\text{Ca Cl}_2$ ; on peut tracer les courbes donnant le pourcentage de chlorure fixé en fonction du temps d'hydratation

## 25) ESSAIS MECANIQUES

### 251) Résistances à la compression et à la traction

Les résistances mécaniques des ciments sont rarement mesurées sur pâtes pures. On utilise habituellement des mélanges en proportions définies de sable, d'eau et de ciment. Les essais ainsi réalisés sur mortier fournissent un bon classement des ciments tout en assurant une meilleure correspondance avec les résultats du béton. En outre ils sont moins dispersés qu'avec la pâte pure. Nous utilisons le mortier type RILEM-CEMBUREAU de la norme P.15.401 concernant la réception des ciments. Il se compose, en poids, d'une partie de ciment, de trois parties de sable et d'une demie partie d'eau. Le rapport eau/ciment est donc, comme dans les autres expériences, égal à 0,50. Le sable est constitué par un mélange de granulométrie bien définie de sables de Leucate et de Fontainebleau.

Le malaxage et la mise en place du mortier dans les moules prismatiques 4 x 4 x 16 cm sont conformes aux normes P.15.411 et P.15.412. Pendant les premières vingt-quatre heures l'ensemble des éprouvettes durcit à l'air saturé. Ensuite, après démoulage, la moitié d'entre elles sont immergées dans l'eau; les autres demeurant à l'air à 80 % d'humidité relative jusqu'au moment des essais.

Les éprouvettes sont rompues en traction par flexion sous une charge concentrée P située au milieu de la portée l. La machine utilisée est représentée sur la figure 3.

La contrainte de rupture est égale à

$$R' = \frac{M}{I} \times v = \frac{6 M}{a^3} = \frac{3}{2} \cdot \frac{P \cdot l}{a^3}$$

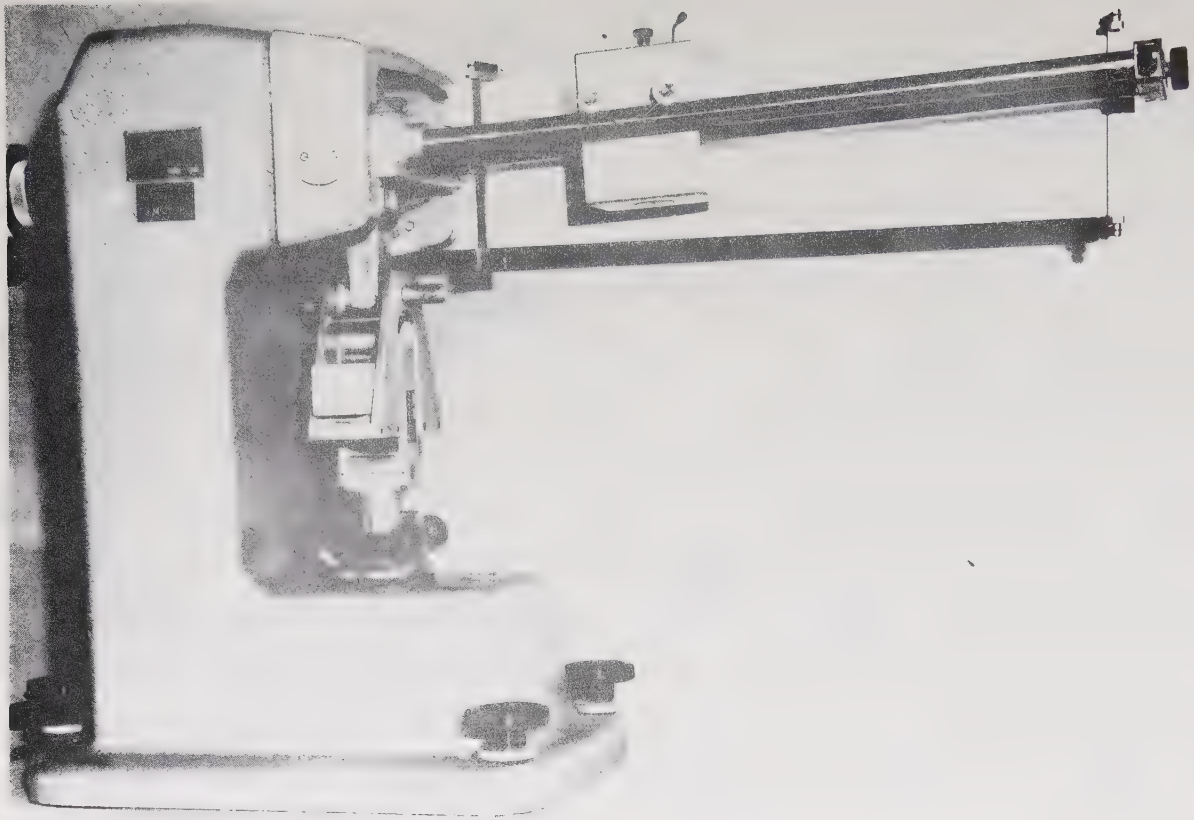


Fig. 3 - Machine de flexion

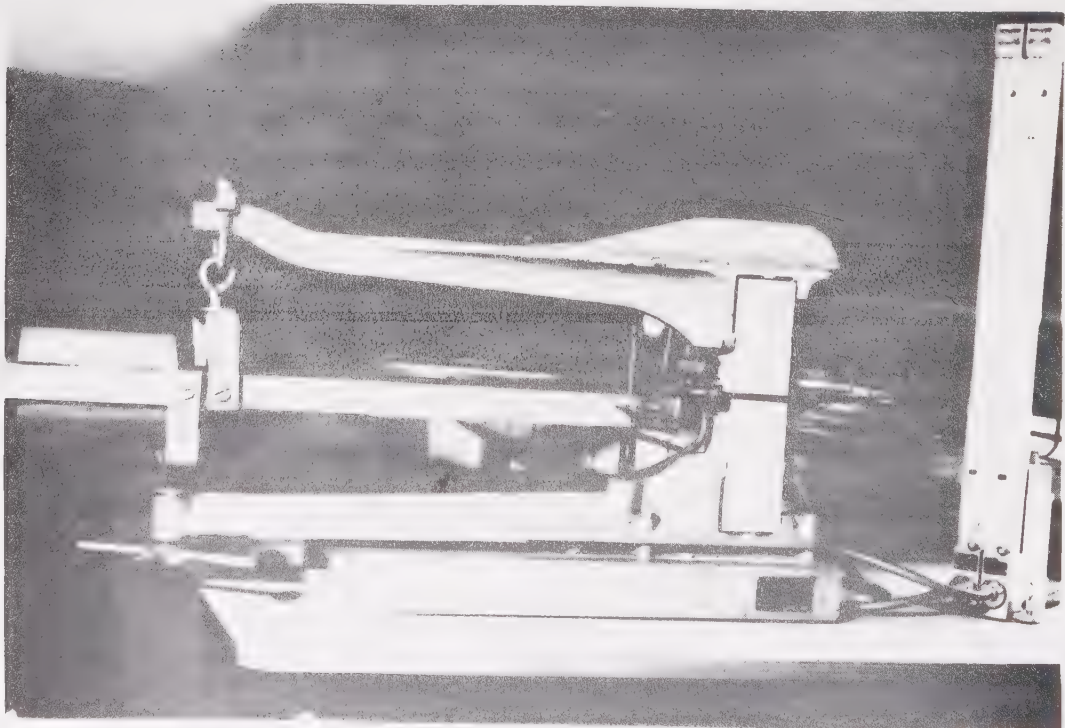


Fig. 4 - Appareil de mesure du module d'élasticité

avec M : moment fléchissant

I : moment d'inertie

v : distance de la fibre neutre à la fibre la plus sollicitée

a : côté de l'éprouvette = 4 cm

L'appareil utilisé est une presse automatique de flexion de 8000 N avec  $l = 10,67$  cm.

La contrainte de rupture devient  $R' = \frac{P}{4}$ . Pour obtenir la contrainte en traction pure il suffit de multiplier par le coefficient 0,6 d'après la formule de CAQUOT.

#### 252) Mesure du module d'élasticité :

Les éprouvettes utilisées sont en mortier, de section carrée égale à  $50 \text{ cm}^2$  et de longueur 28 cm. L'échantillon est placé dans la machine de flexion "SIMRUP" et deux micromesureurs SOLEX permettent de déterminer les déformations sur la face extérieure tendue et sur la face intérieure comprimée. La figure 4 montre l'ensemble de l'installation : Une valeur correcte de  $\frac{\Delta l}{l}$  est fournie par la moyenne des déformations de traction et de compression pour chaque moment fléchissant appliqué. La contrainte  $R'$  est donnée par l'expression :

$$R' = \frac{M \cdot v}{I} \quad \text{avec} \quad \frac{I}{v} = \frac{a^3}{6}$$

a étant le côté de l'éprouvette.

Il reste à tracer la courbe représentant la contrainte, en fonction des déformations relatives, dont la pente est le module d'élasticité défini par la loi de HOOKE :  $R' = E \cdot \frac{\Delta l}{l}$

### 253) Déformations volumiques :

Le retrait ou le gonflement des éprouvettes de mortier a été suivi au rétractomètre. Cet appareil (figure 5), muni d'un comparateur, mesure la variation de longueur de l'échantillon en fonction du temps. L'appareil est étalonné avant chaque essai à l'aide d'une tige en invar.

Trois modes de conservation ont été adoptés :

- immersion dans l'eau
- air à 80% d'humidité relative
- air à 50% d'humidité relative

### 26) ESSAIS AU GEL

On soumet aux essais mécaniques des éprouvettes de béton préalablement traitées à des températures inférieures à 0°C. Les résultats sont comparés avec ceux de témoins conservés à 20°C. On utilise des cubes de  $\sqrt[3]{200}$  cm de côté.

La granulométrie utilisée pour le béton est du type VALLETTE. Le dosage est le suivant :

- granulats : sable de Saône     $0,1 < D < 2\text{mm}$  : 685 Kg  
                                          graviers roulés     $5 < D < 20\text{mm}$  : 1234 Kg
- ciment        : CPA 325 :  $350 \text{ Kg/m}^3$  de béton
- eau            : 140 litres/ $\text{m}^3$  ce qui correspond à un rapport  $\frac{\text{eau}}{\text{ciment}} = 0,40$

La mise en place dans les moules se fait à l'aide d'une table vibrante.

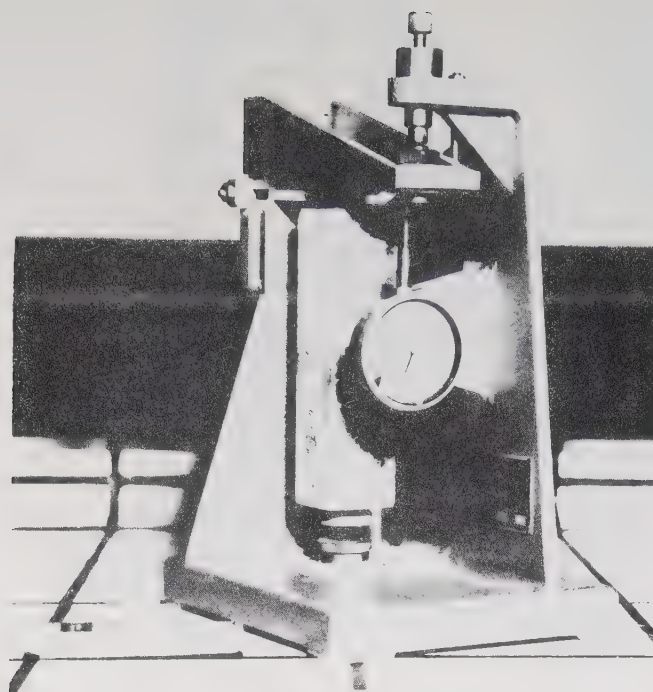


Fig. 5 - Réfractomètre

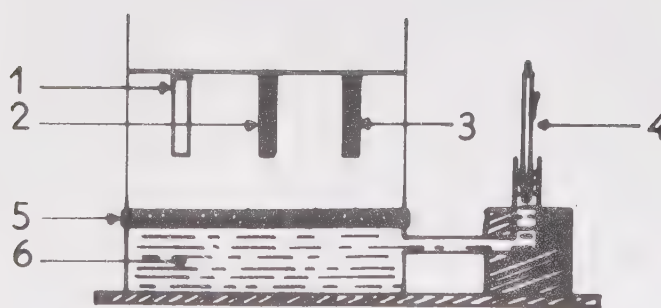


Fig. 6 - Schéma de la cellule d'étude de la corrosion

1 - Tige d'acier inoxydable    2 - Tige d'acier net.  
3 - Tige d'acier rouillé    4 - Electrode au calomel saturé.  
5 - Dalle poreuse    6 - Solution saturée de chlorure de potassium KCl.

Le traitement est effectué à l'intérieur d'une armoire frigorifique de  $2\text{m}^3$ . L'enregistrement des températures de l'enceinte est assuré par un potentiomètre enregistreur MECI. La température des échantillons est mesurée par thermocouples fer-constantan placés dans des tubes en cuivre au centre d'un cube en béton.

Les essais de compression se font avec une presse de 1000 KN.

## 27) ESSAIS DE CORROSION

La cellule électrochimique de mesures (figure 6) est constituée d'un bac cylindrique en plexiglass comportant au tiers de sa hauteur une paroi poreuse horizontale. La pâte de ciment est placée à la partie supérieure du bac. On enfonce dans cette pâte une tige d'acier, une tige d'acier oxydé, et une tige d'acier inoxydable. La partie inférieure du bac est remplie d'une solution saturée de chlorure de potassium, communiquant à un petit réservoir dans lequel plonge l'électrode à calomel. Le contact calomel-ciment est assuré par une légère surpression de la solution de KCl. Les potentiels sont mesurés, au cours de l'hydratation, par rapport à l'électrode au calomel à l'aide d'un potentiomètre électronique enregistreur MECI à six directions. La pile ne débite jamais car la mesure des potentiels est effectuée par la méthode d'opposition. Une vue d'ensemble de l'installation est donnée figure 7.

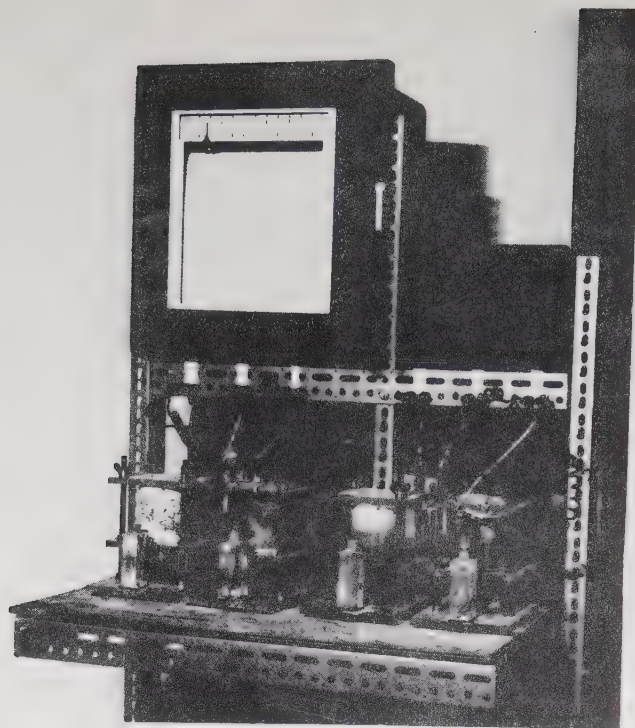


Fig. 7 - Essais de corrosion : vue d'ensemble de l'installation

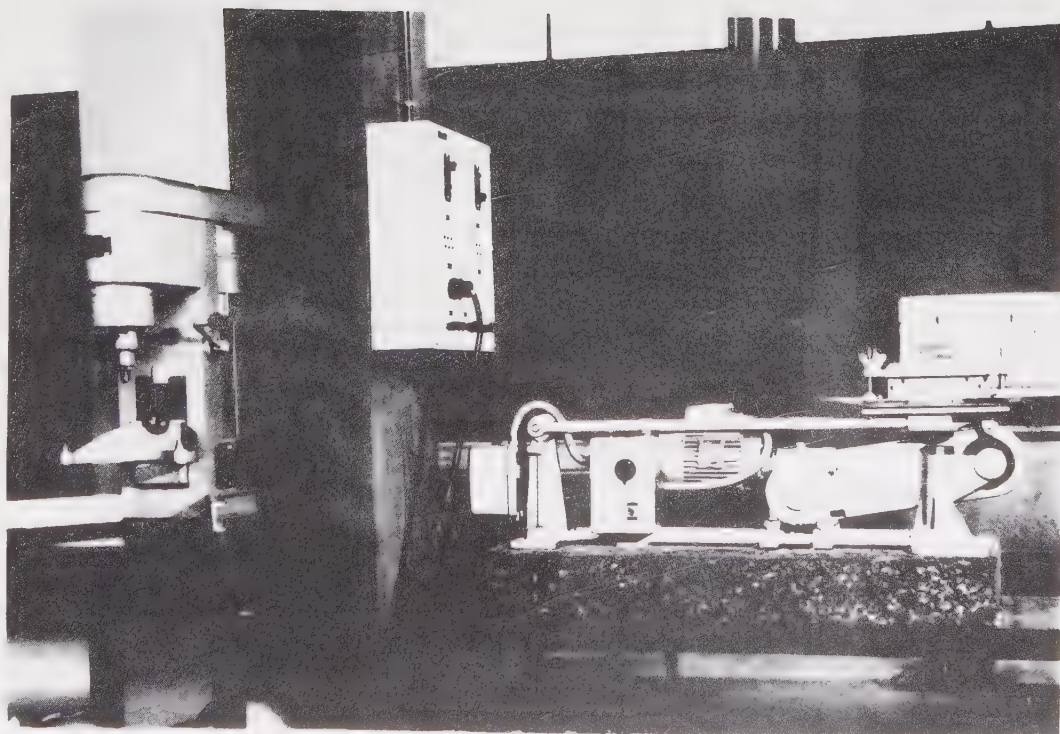


Fig. 8 - Moteur et table à courbes pour contrôler les éprouvettes.

## 28) PREPARATION ET MODE DE CONSERVATION DES EPROUVETTES

La mise en oeuvre de la pâte pure et du mortier est faite à l'aide du malaxeur défini dans la norme P 15.411 (figure 8). Le pourcentage d'eau est toujours égal à 50% du poids du ciment anhydre. L'eau utilisée est déminéralisée et partiellement désaérée pour réduire la carbonatation. Les échantillons destinés aux traitements thermiques sont ensuite moulés, dans un dispositif en plexiglass, sous forme de parallélépipèdes de section 5 x 5 mm. Ceux destinés à la microscopie ou à la diffraction des rayons X sont coulés dans des moules en forme de troncs de pyramide de section moyenne égale à 4 cm<sup>2</sup>. Comme pour les essais mécaniques, toutes les éprouvettes sont maintenues 24 heures en atmosphère saturée à température ambiante. Ensuite la moitié d'entre elles sont immergées dans de l'eau déminéralisée et partiellement désaérée; les autres demeurant en atmosphère saturée. Au moment du traitement thermique les barreaux sont broyés et séchés pour les essais d'analyse thermique différentielle.

### CHAPITRE III

#### INFLUENCE DU CHLORURE DE CALCIUM SUR LES PRODUITS D'HYDRATATION

##### 31) CIMENT UTILISE

Nous avons employé dans toutes nos expériences un ciment du commerce du type CPA 325 tel qu'il est défini dans la norme NF P 15 302.

Sa surface spécifique, mesurée au perméabilimètre de BLAINE, est de  $3\,000\text{ cm}^2/\text{g}$ .

##### 311) Examen microscopique

C'est l'examen microscopique qui permet le premier d'identifier les principales phases dans le ciment Portland. TORNEBOHM (50) trouve quatre phases qu'il nomme alite, bélite, célite et félite. Plus tard INSLEY (51) montre que l'alite est du silicate tricalcique, que la bélite et la félite sont deux variétés différentes du silicate bicalcique et que la célite est une phase ferrite,  $\overline{\text{C}}_4\overline{\text{AF}}$  peut-être.

Les figures 9 et 10 représentent des microphotographies d'un clinker de notre ciment. La première concerne une section polie, la seconde une lame mince. Le clinker apparaît composé essentiellement de cristaux encastrés dans une gangue de matière interstitielle.

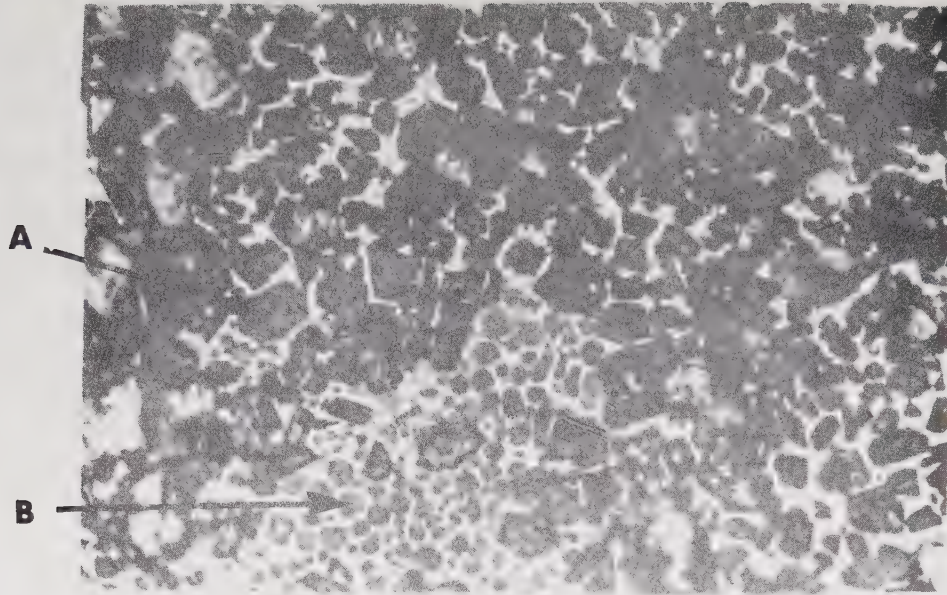


Fig. 9 - Microphotograph of surface (100x)

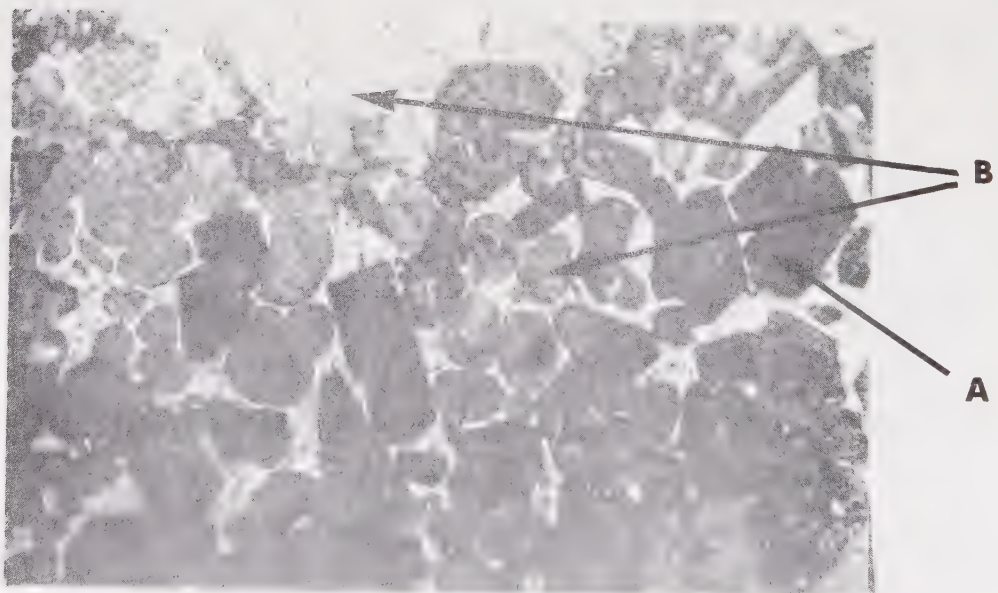


Fig. 10 - Microphotograph of surface (800x)

On peut distinguer :

- La zone A, représentée par de grands cristaux pseudo-hexagonaux, bien définis, identifiés comme étant  $\bar{C}_2 \bar{S}$ .

- La zone B ( $\bar{C}_2 \bar{S}$ ) est composée de cristaux aux contours plus arrondis. Quand la préparation est attaquée par une solution d'acide nitrique dans l'alcool, cette zone apparaît plus sombre que l'alite. Sur la lame mince elle est colorée en jaune ou vert.

- La matière interstitielle provient des phases liquides à la température de clinkérisation (3) : la partie la plus claire colorée en rouge et biréfringente sur la lame mince est la phase ferrite. L'autre partie est constituée de  $\bar{C}_3 \bar{A}$  et de verre.

### 312) Composition potentielle

La composition centésimale, communiquée par le fabricant, est la suivante :

$$\bar{S} = \text{SiO}_2 = 21,55 \%$$

$$\bar{A} = \text{Al}_2\text{O}_3 = 4,17 \%$$

$$\bar{F} = \text{Fe}_2\text{O}_3 = 2,53 \%$$

$$\bar{C} = \text{CaO} = 63,50 \%$$

$$\text{MgO} = 2,00 \%$$

$$\text{SO}_3 = 3,15 \%$$

$$\text{CaO libre} = 1,07 \%$$

A partir des formules de BOGUE (3) on en déduit la composition minéralogique suivante :

$$\bar{C}_4 \bar{A} \bar{F} = 3,07 \quad \bar{F} = 7,69 \%$$

$$\bar{C}_3 \bar{A} = 2,65 \quad \bar{A} - 1,69 \quad \bar{F} = 6,77 \%$$

$$\bar{C}_3 \bar{S} = 4,07 \quad \bar{C} - 7,60 \quad \bar{S} - 1,43 \quad \bar{F} - 6,72 \quad \bar{A} = 63,03 \%$$

$$\bar{C}_2 \bar{S} = 2,87 \quad \bar{S} - 0,754 \quad \bar{C}_3 \bar{S} = 14,33 \%$$

### 313) Diffraction des rayons X

Le diagramme Debye-Scherrer conduit au tableau n°7 qui met en évidence les deux composés principaux : les silicates tricalcique et bicalcique. La raie non expliquée à  $d = 2,67 \text{ \AA}$  est floue, elle est intermédiaire entre la raie caractéristique de l'aluminate tricalcique ( $d = 2,69 \text{ \AA}$ ) et celle de la phase ferrite ( $d = 2,64 \text{ \AA}$ ).

Le diffractogramme d'un échantillon de clinker préalablement broyé dans du benzène est représenté sur la figure 11. Il met en évidence, outre  $\overline{C}_3\overline{S}$  et  $\overline{C}_2\overline{S}$ , l'aluminate tricalcique et la phase ferrite que nous n'avions pu séparer dans le diagramme photographique.

### 314) Analyse thermique différentielle

La courbe ATD du ciment industriel utilisé, formé du clinker broyé additionné de gypse fait l'objet de la figure 12. Les pics sont nommés (a) (b) ... (g).

C'est le gypse qui est responsable des phénomènes endothermiques (a) et (b)



On devrait obtenir une absorption de chaleur plus importante en (a) qu'en (b). L'enregistrement donne un effet inverse à celui attendu. Cela met en évidence une transformation partielle du gypse en semihydrate au contact du ciment incomplètement refroidi lors de l'addition de gypse au cours de la fabrication industrielle. En effet si l'on broie au laboratoire des clinkers froids et que l'on y ajoute 6,72 % de gypse (ce qui correspond à la composition en  $\text{SO}_3$  du ciment utilisé) on obtient la figure 13. L'effet (a) est alors prépondérant devant (b). La comparaison des figures 12 et 13 montre également qu'une partie du gypse s'est transformée en anhydrite

TABLEAU n° 7

| D (mm) | I observé | Angles $\theta$<br>(°) | d<br>(Å) | $\bar{C}_3\bar{S}$ d'après<br>(3)<br>d (Å) | $\bar{C}_2\bar{S}$ d'après<br>(3)<br>d (Å) |
|--------|-----------|------------------------|----------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 59,3   | FF        | 14° 825                | 3,01     | 3,02 F                                     | 3,03 fl                                    |
| 60,5   | f         | 15° 125                | 2,95     | 2,94 f                                     |                                            |
| 62,4   | ff        | 15,6                   | 2,86     |                                            | 2,87 f                                     |
| 64,9   | FF        | 16,225                 | 2,76     | 2,77 FF                                    |                                            |
| 65,8   | FF        | 16,45                  | 2,72     | 2,73 FF                                    | 2,73 FF                                    |
| 67,0   | m         | 16,75                  | 2,67     |                                            |                                            |
| 69,2   | FF        | 17,3                   | 2,59     | 2,60 F                                     | 2,61 F                                     |
| 73,8   | ff        | 18,45                  | 2,43     | 2,43 ff                                    | 2,44 m                                     |
| 78     | f         | 19,5                   | 2,31     | 2,32 m                                     |                                            |
| 79,2   | ff        | 19,8                   | 2,27     |                                            | 2,27 m                                     |
| 83     | FF        | 20,75                  | 2,17     | 2,17 F                                     | 2,18 F                                     |
| 92     | m         | 23                     | 1,97     | 1,97 m                                     | 1,98 m                                     |
| 94,4   | m         | 23,6                   | 1,92     | 1,93 m                                     |                                            |
| 95,8   | m         | 23,95                  | 1,90     |                                            | 1,89 ml                                    |
| 100,   | f         | 25                     | 1,82     | 1,82 f                                     |                                            |
| 104,   | FF        | 26                     | 1,75     | 1,76 F                                     | 1,75 f                                     |
| 109,   | f         | 27,25                  | 1,68     |                                            |                                            |
| 113,6  | m         | 28,4                   | 1,62     | 1,62 F                                     | 1,61 f                                     |
| 119,2  | f         | 29,8                   | 1,55     | 1,54 ml                                    | 1,55 ff                                    |
| 120,5  | f         | 30,125                 | 1,53     |                                            | 1,53 f                                     |
| 125,3  | F         | 31,325                 | 1,48     | 1,49 F                                     | 1,48 f                                     |
| 128,   | m         | 32                     | 1,45     | 1,46 f                                     | 1,45 ff                                    |

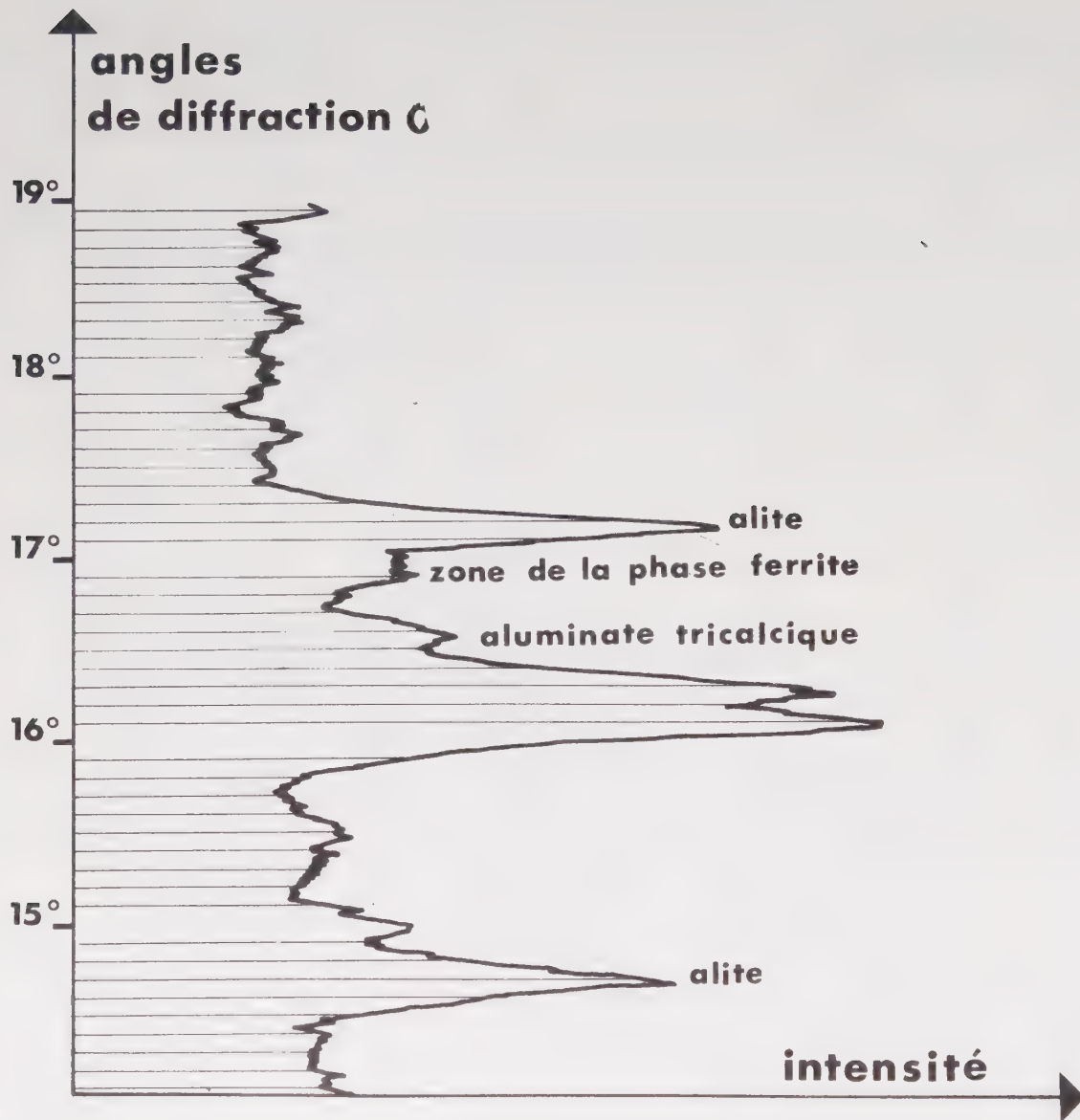


Fig. 11 - Diffractogramme X du ciment anhydre.

$\lambda$  :  $\text{CuK}\alpha$

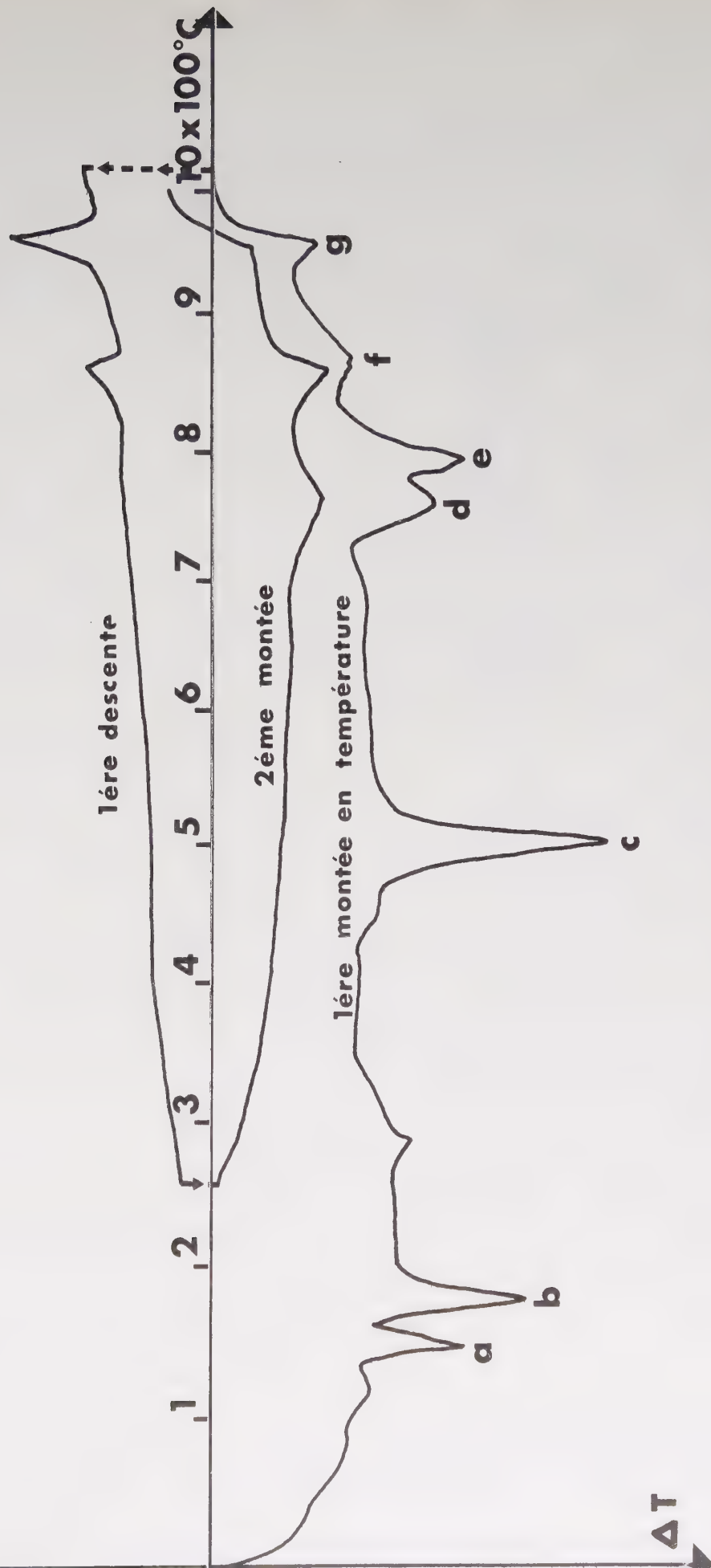


Fig. 12 - Courbe A. T. D. du ciment anhydre.

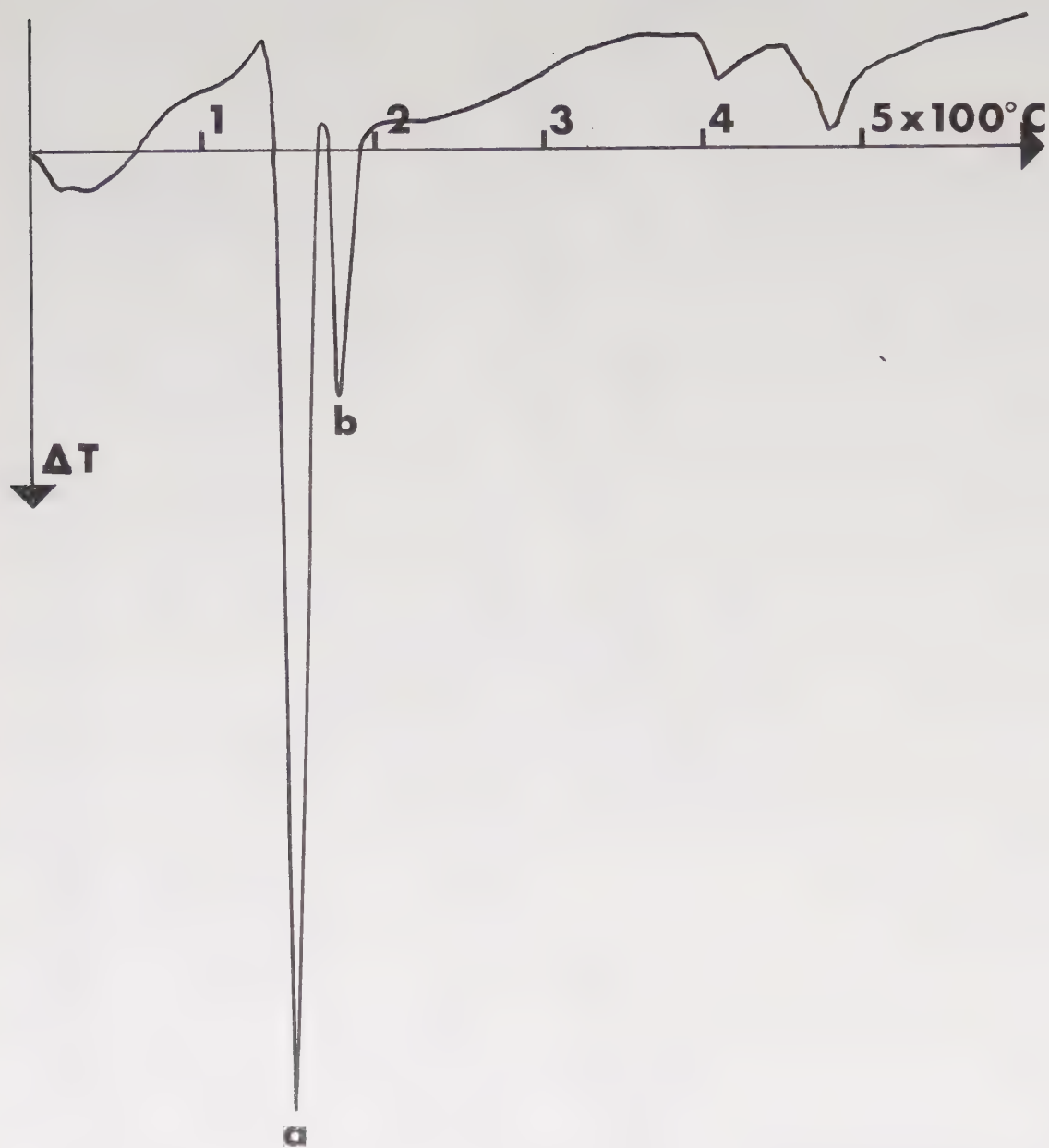


Fig. 13 - Courbe A. T. D. de clinker broyé additionné de 6,72 % de gypse.

lors de l'addition en usine le pic du semihydrate du ciment industriel étant plus faible que celui qu'il devrait être.

Le pic (e) peut être attribué au carbonate de calcium car il ne se manifeste plus ni au refroidissement ni à la deuxième cuisson. On dose effectivement 0,52 % de  $\text{CO}_2$  dans le ciment anhydre.

Les effets endothermiques réversibles (f) à  $870^\circ\text{C}$  et (g) à  $950^\circ\text{C}$  correspondent respectivement aux transformations cristallines triclinique-monoclinique et monoclinique-rhomboédrique du silicate tricalcique. Pour ces deux dernières transformations nous observons un léger décalage des pics par rapport aux résultats donnés par la littérature (22 à 25). Notre programme de montée en température ( $5^\circ\text{C}/\text{mn}$ ), plus lent que celui adopté par ces auteurs ( $10^\circ\text{C}/\text{mn}$ ), en est responsable.

## 32) ETUDE STRUCTURALE

L'étude a été effectuée par diffraction des rayons X complétée par quelques observations aux microscopes optique et électronique.

### 321) Préparation de l'échantillon pour la diffraction X

Les éprouvettes de pâtes pures sont conservées, 24 heures après mise en oeuvre, soit à l'air saturé, soit dans de l'eau déminéralisée et partiellement désaérée. Pour ne pas perturber la texture du matériau la meilleure solution consiste à utiliser en diffraction une des faces planes de l'échantillon. Les résultats obtenus pour une pâte hydratée 7 jours sont donnés figure 14 : a et b concernent les échantillons polis conservés respectivement à l'eau et à l'air. L'observation la plus importante est que  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a complètement disparu de l'échantillon conservé à l'eau; il y a dissolution de l'hydroxyde de calcium dans l'eau de conservation. L'échantillon b s'est carbonaté superficiellement à l'air et présente donc moins de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Dans les deux cas, les résultats sont entachés d'erreurs, il faut

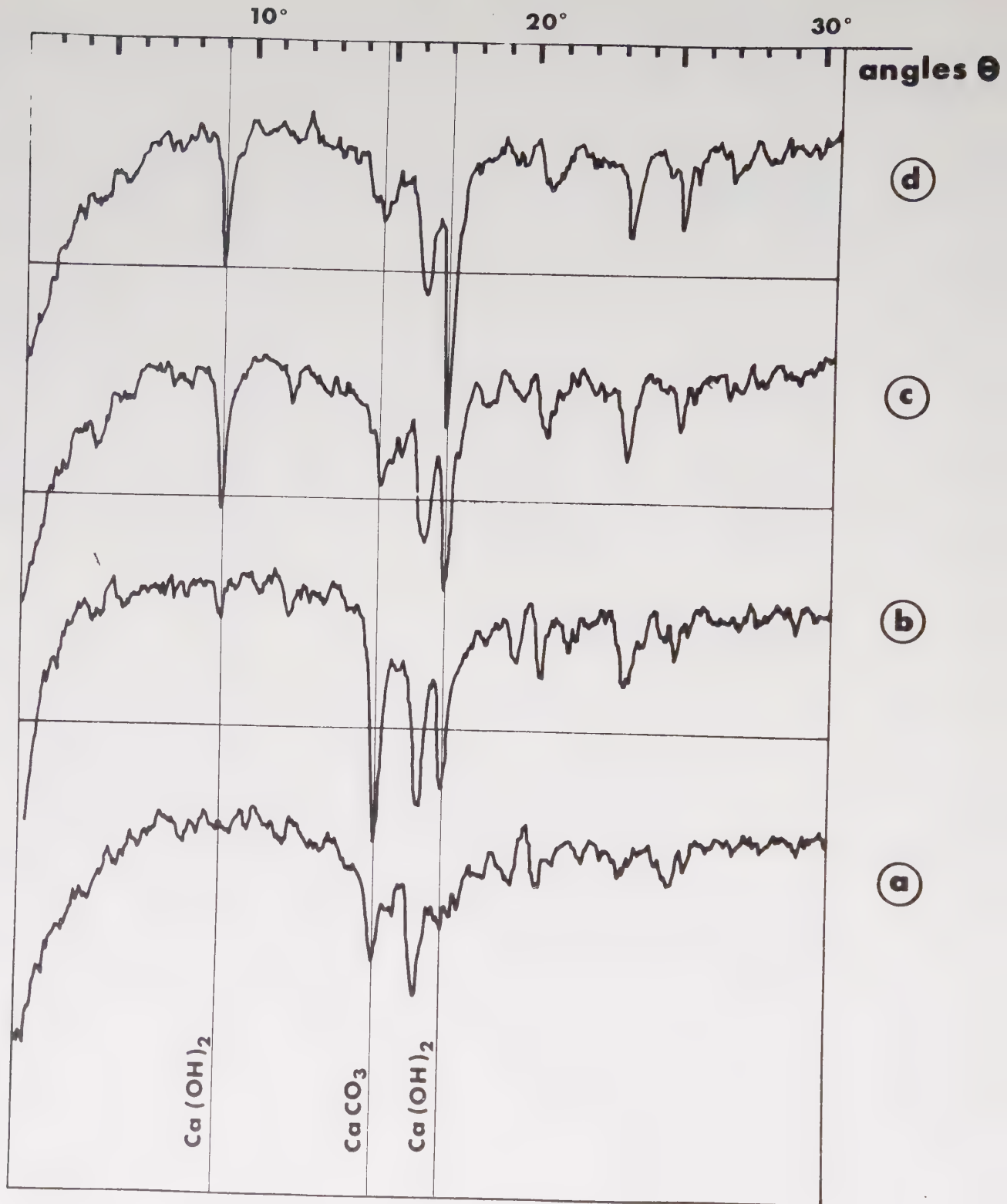


Fig.14 - Diffractogrammes X de ciment hydraté 7 jours

a : conservation à l'eau, pas de polissage  
b : conservation à l'air, pas de polissage

c : conservation à l'air, léger polissage  
d : conservation à l'eau, léger polissage

donc se résoudre à polir, on obtient ainsi les diagrammes c et d . Les résultats sont pratiquement équivalents après polissage pour l'échantillon conservé à l'air et pour celui conservé à l'eau.

Une autre possibilité de préparer l'échantillon peut être de broyer le ciment durci et de le mettre sous forme de pastille. A titre d'exemple nous donnons figure 15` les résultats obtenus pour un ciment hydraté 3 mois, une partie de l'éprouvette a été polie, l'autre a été broyée et pastillée sous 1000 bars.

Le diffractogramme concernant l'échantillon poli est conforme à la fiche A. S. T. M. qui donne une réflexion très intense pour la face  $10\bar{1}1$  à  $17,04^\circ$  et une réflexion seulement intense pour 0001 à  $9,04^\circ$ . Par contre l'échantillon broyé donne des résultats inverses. Ce phénomène provient vraisemblablement du fait que les cristaux de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  se présentent sous forme de paillettes hexagonales avec un clivage suivant la face 0001. Le broyage fait donc apparaître préférentiellement ces faces, l'effet de compression détruisant leur orientation statistique, ce qui explique une raie relativement plus intense pour  $9,04^\circ$ .

Nous constatons également que le broyage donne un diffractogramme moins riche. Dans toute la suite des expériences sur pâtes de ciment nous utiliserons donc des échantillons polis.

### 322) Résultats expérimentaux

Les diffractogrammes obtenus sont donnés sur les figures 16, 17, 18 et 19. L'ensemble des résultats obtenus est reporté tableau n°8. Etudions successivement les différentes phases formées :

a) Hydroxyde de calcium : il se manifeste dans tous les diffractogrammes. Les réflexions à  $9,04^\circ$  et  $17,04^\circ$  sont très importantes quel que soit le pourcentage de chlorure de calcium. Les figures 20 et 21 représentent

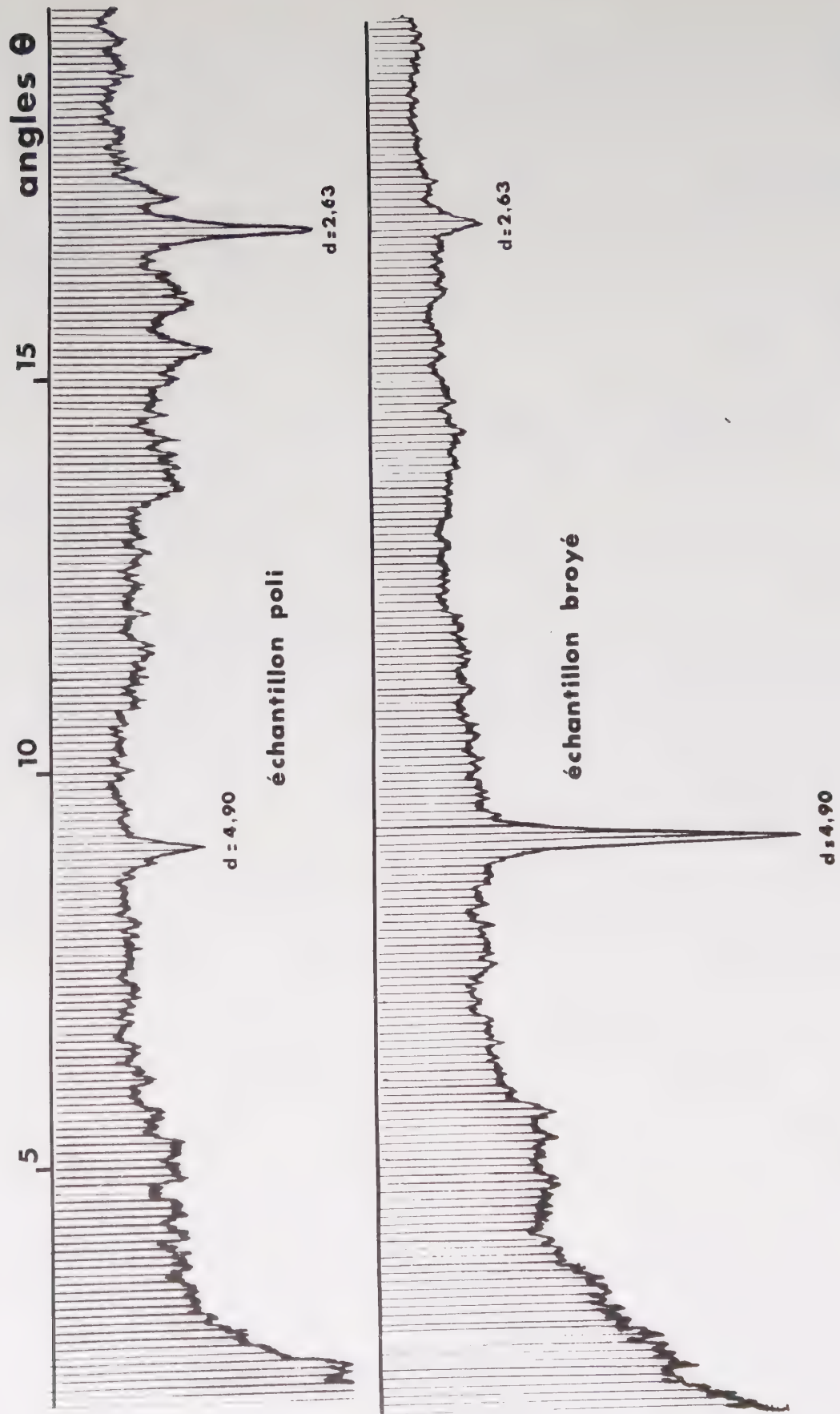


Fig. 15 - Diffractogrammes X de ciment hydraté 3 mois

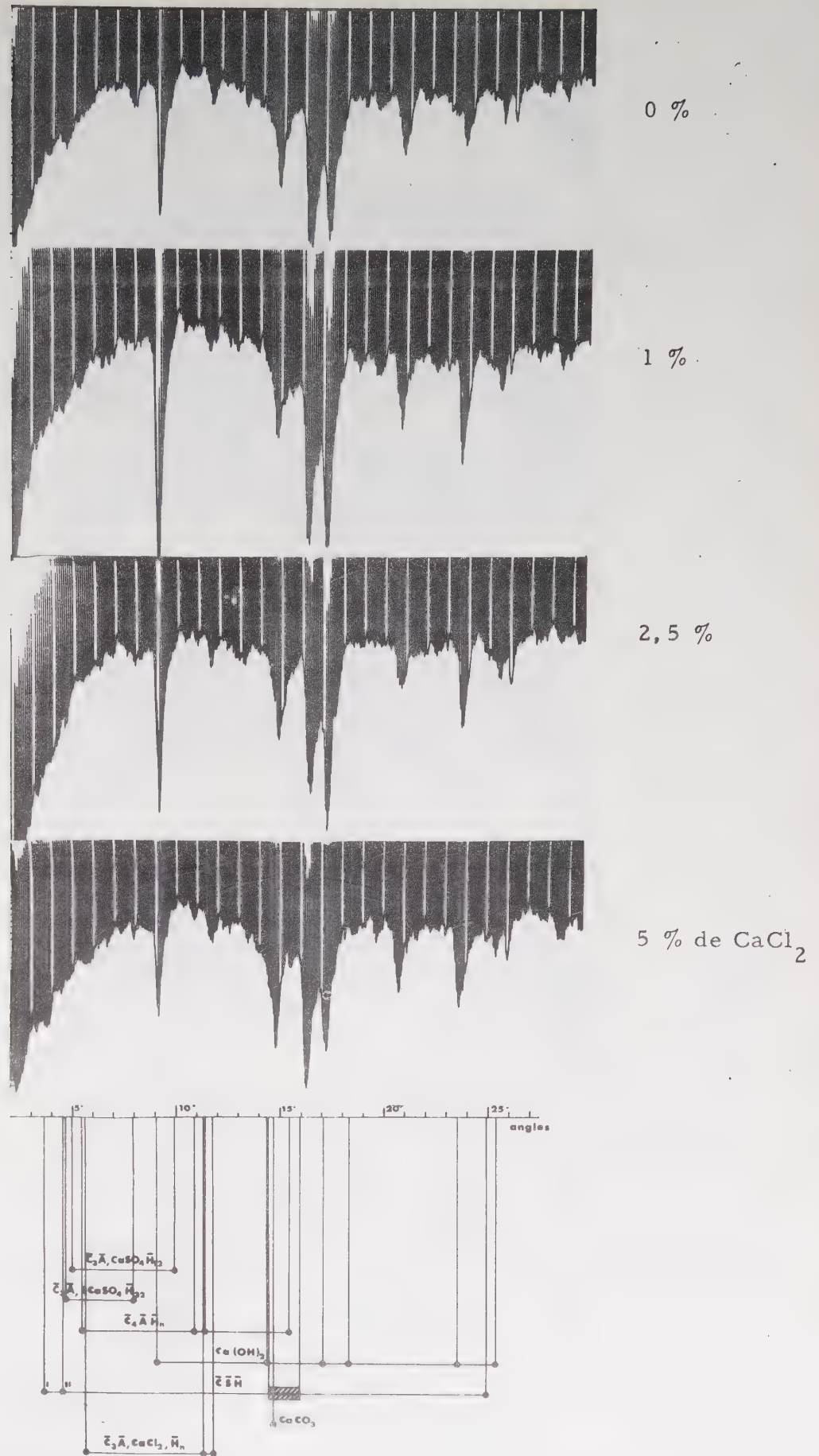


Fig. 16 - Diffractogrammes X, pâtes hydratées 1 jour.

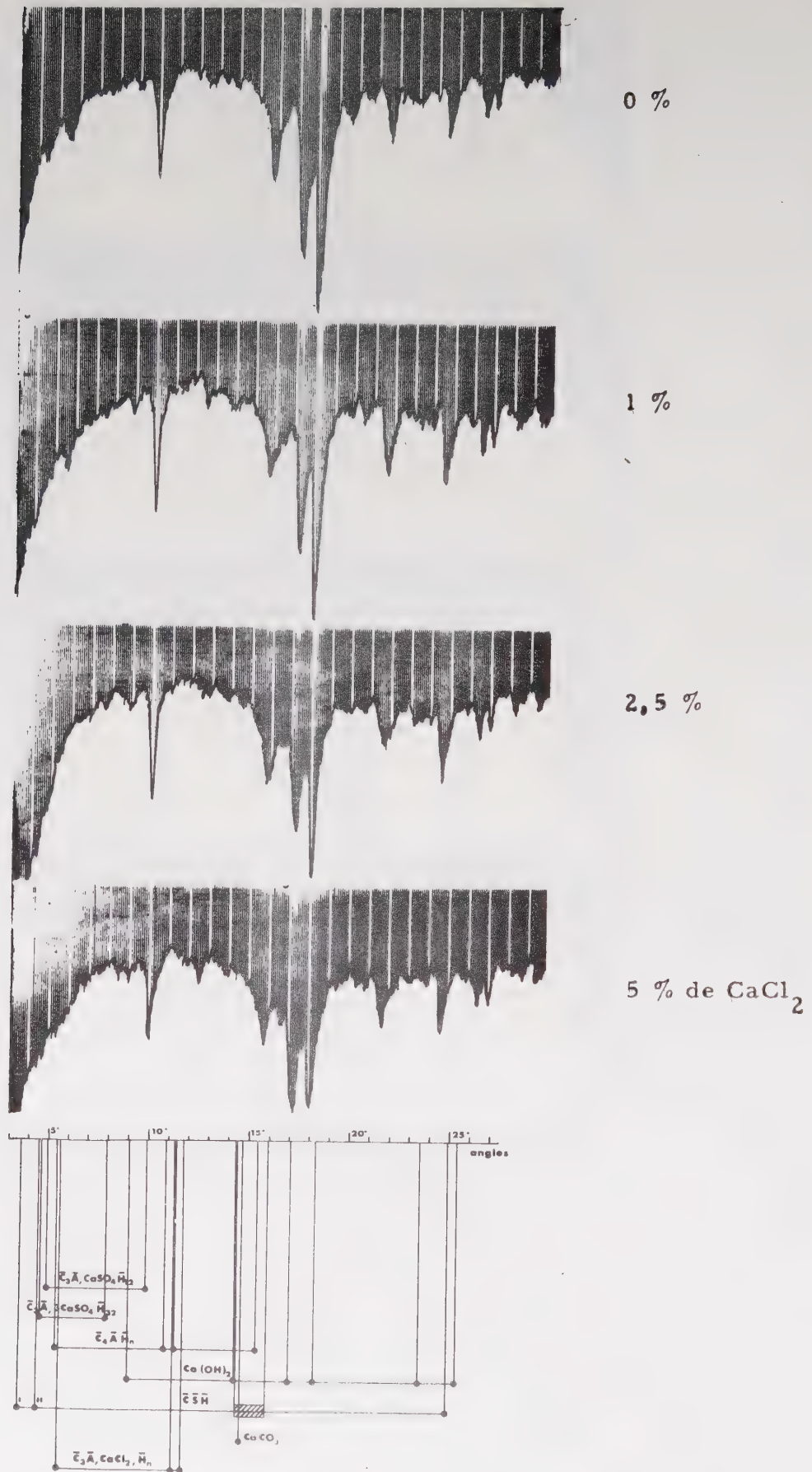


Fig. 17 - Diffractogrammes X , pâtes hydratées 2 jours

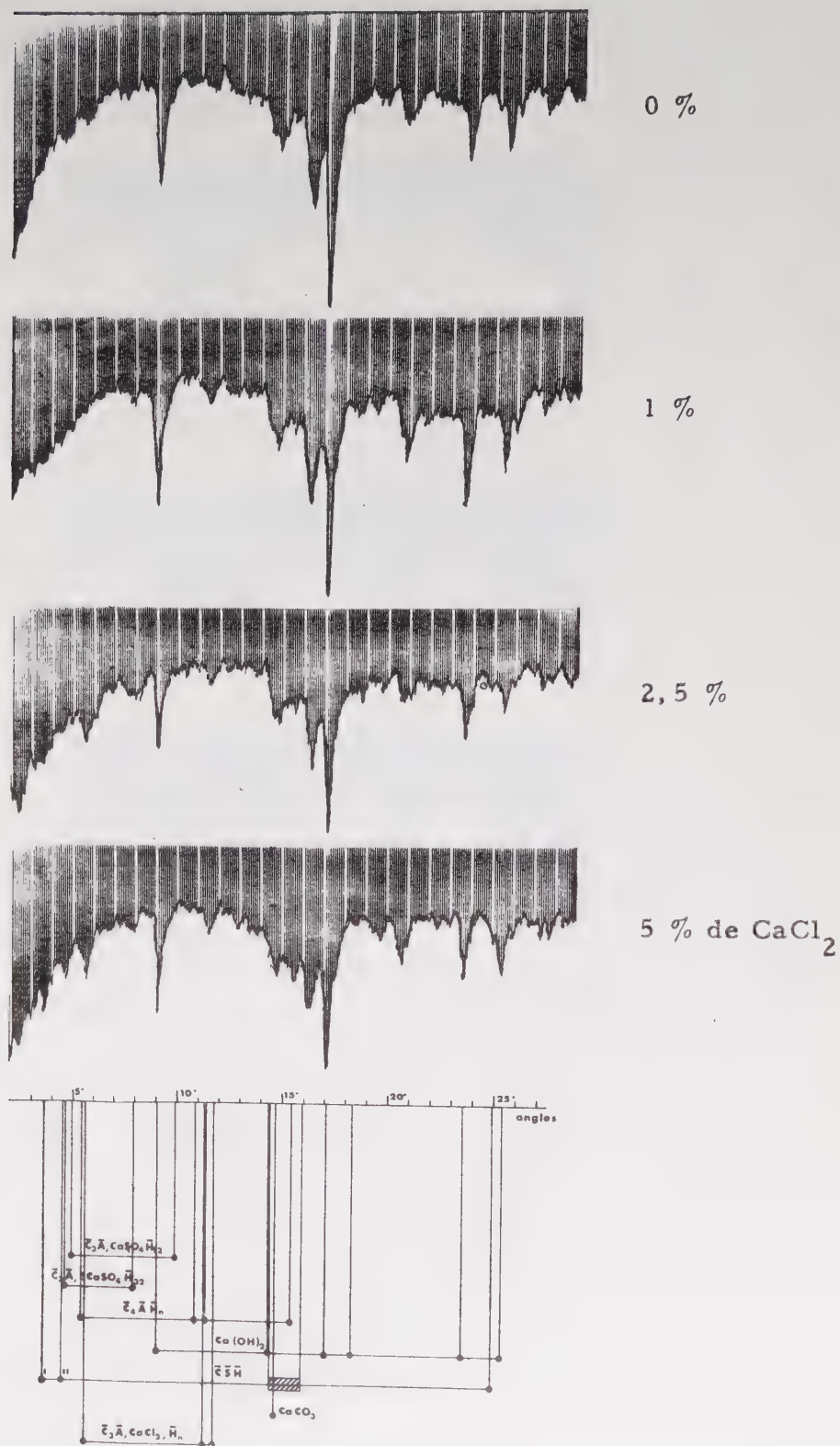


Fig. 18 - Diffractogrammes X, pâtes hydratées 7 jours



TABLEAU n° 8

## RESULTATS DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

| angles<br>(°)<br><br>amps<br>ours |     | Ca(OH) <sub>2</sub> |        | C $\overline{\text{S}}\overline{\text{H}}$ | alite<br>+CaCO <sub>3</sub> +Bélite |       | Trisulfo-<br>aluminate |       | Monosulfo-<br>aluminate |       | C $\overline{3}\overline{\text{A}}$ , CaCl <sub>2</sub><br>n H <sub>2</sub> O |        |        |
|-----------------------------------|-----|---------------------|--------|--------------------------------------------|-------------------------------------|-------|------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------|--------|--------|
|                                   |     | 9, 04               | 17, 04 | 14, 4                                      | 14, 7                               | 16, 4 | 4, 51                  | 7, 91 | 4, 90                   | 9, 90 | 5, 60                                                                         | 15, 60 | 11, 40 |
| 0%                                | 1   | F                   | F      | -                                          | F                                   | F     | f                      | f     | -                       | -     | -                                                                             | -      | mf     |
|                                   | 2   | F                   | F      | -                                          | F                                   | F     | m                      | ff    | -                       | -     | -                                                                             | -      | f      |
|                                   | 7   | F                   | F      | f                                          | m                                   | F     | f                      | ff    | ff                      | -     | f                                                                             | ff     | f      |
|                                   | 35  | F                   | F      | f                                          | m                                   | m     | ff                     | ff    | ff                      | ff    | -                                                                             | ff     | m      |
|                                   | 120 | F                   | F      | mf                                         | mf                                  | -     | f                      | f     | ff                      | -     | -                                                                             | ff     | -      |
|                                   | 240 | F                   | F      | m                                          | ff                                  | ff    | f                      | ff    | ff                      | -     | -                                                                             | ff     | m      |
| %                                 | 1   | F                   | F      | -                                          | F                                   | F     | f                      | ff    | -                       | -     | -                                                                             | f      | mf     |
|                                   | 2   | F                   | F      | -                                          | F                                   | F     | m                      | f     | -                       | ff    | -                                                                             | f      | f      |
|                                   | 7   | F                   | F      | f                                          | m                                   | F     | -                      | f     | -                       | -     | -                                                                             | f      | m      |
|                                   | 35  | F                   | F      | f                                          | m                                   | m     | m                      | m     | -                       | -     | f                                                                             | f      | m      |
|                                   | 120 | F                   | F      | m                                          | f                                   | -     | m                      | -     | ff                      | f     | f                                                                             | f      | m      |
|                                   | 270 | F                   | F      | m                                          | mf                                  | f     | ff                     | ff    | -                       | -     | f                                                                             | m      | f      |
| 5%                                | 1   | F                   | F      | -                                          | F                                   | F     | f                      | f     | -                       | -     | ff                                                                            | ff     | m      |
|                                   | 2   | F                   | F      | f                                          | F                                   | F     | ff                     | f     | -                       | ff    | ff                                                                            | f      | f      |
|                                   | 7   | F                   | F      | f                                          | mf                                  | F     | ff                     | ff    | ff                      | ff    | m                                                                             | f      | m      |
|                                   | 35  | F                   | F      | f                                          | f                                   | m     | m                      | ff    | -                       | -     | m                                                                             | mf     | f      |
|                                   | 120 | F                   | F      | mf                                         | f                                   | -     | f                      | -     | -                       | ff    | mf                                                                            |        |        |
|                                   | 210 | F                   | F      | F                                          | f                                   | -     | ff                     | f     | ff                      | ff    | -                                                                             | m      | f      |
| %                                 | 1   | F                   | F      | ff                                         | F                                   | F     | ff                     | f     | -                       | ff    | f                                                                             | f      | mf     |
|                                   | 2   | F                   | F      | f                                          | F                                   | F     | ff                     | f     | -                       | -     | -                                                                             | mf     | mf     |
|                                   | 7   | F                   | F      | f                                          | mf                                  | F     | mf                     | ff    | -                       | ff    | m                                                                             | mf     | m      |
|                                   | 35  | F                   | F      | f                                          | f                                   | mf    | f                      | f     | ff                      | f     | m                                                                             | m      | m      |
|                                   | 120 | F                   | F      | mF                                         | -                                   | -     | f                      | f     | ff                      | -     | ff                                                                            | mF     | -      |
|                                   | 180 | F                   | F      | mF                                         | -                                   | -     | f                      | f     | ff                      | -     | -                                                                             | m      | m      |



Fig. 20 - Microphotographie de CPA hydraté (x 800)

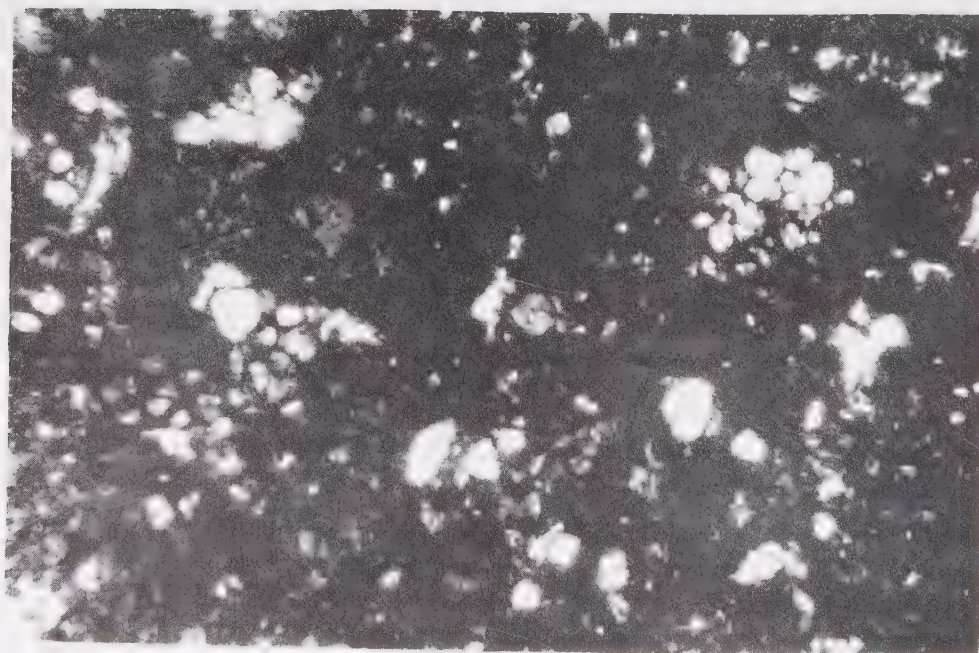


Fig. 21 - Microphotographie de CPA hydraté (x 500)

des microphotographies de ciment hydraté, on distingue  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  qui apparaît en blanc sur la lame mince en lumière polarisée.

b) Silicate de calcium hydraté : nous caractérisons ce corps par sa réflexion à  $14,4^\circ$ , correspondant à la distance réticulaire de  $3,1 \text{ \AA}$  donnée par H. G. SMOLCZYK (16).

Pour le ciment sans adjuvant la réflexion apparaît faiblement à sept jours et son intensité s'accroît de façon régulière en fonction du temps. L'addition de 1 % de  $\text{CaCl}_2$  donne des résultats sensiblement identiques. Avec 2,5 %, la réflexion existe au bout de deux jours ; avec 5 % elle est déjà décelable après 24 heures d'hydratation. L'augmentation de son intensité en fonction du temps est plus rapide qu'avec 0 et 1 % ce qui met en évidence l'influence du chlorure de calcium sur la cinétique d'hydratation des silicates. On observe parallèlement et de façon très nette, la diminution d'intensité des raies de l'alite.

L'ensemble des résultats concernant  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  et  $\overline{\text{CSH}}$  montre que le silicate hydraté est faiblement cristallisé. W. RICHARTZ et F. W. LOCHER (15) ont montré que l'hydratation du silicate tricalcique conduit à la formation de longues fibres de  $\overline{\text{CSH}}$  qui croissent, à partir du grain anhydre, dans toutes les directions en donnant une grande résistance mécanique. S. BRUNAUER (52) a montré que les silicates de calcium hydratés de forme fibreuse sont de petits cristaux tubulaires. Les clichés que nous avons obtenus au microscope électronique sur du ciment hydraté confirment ces résultats. La figure 22 montre le réseau tridimensionnel formé par l'enchevêtrement des cristaux tubulaires de  $\overline{\text{CSH}}$ , la figure 23 représente un cristal unique. En microscopie optique, nous avons obtenu (fig. 24) à un fort grossissement, une structure foliacée mettant en évidence un  $\overline{\text{CSH}}$  pauvre en chaux. Le ciment hydraté a 48 heures et est additionné de 5 % de  $\text{CaCl}_2$ .

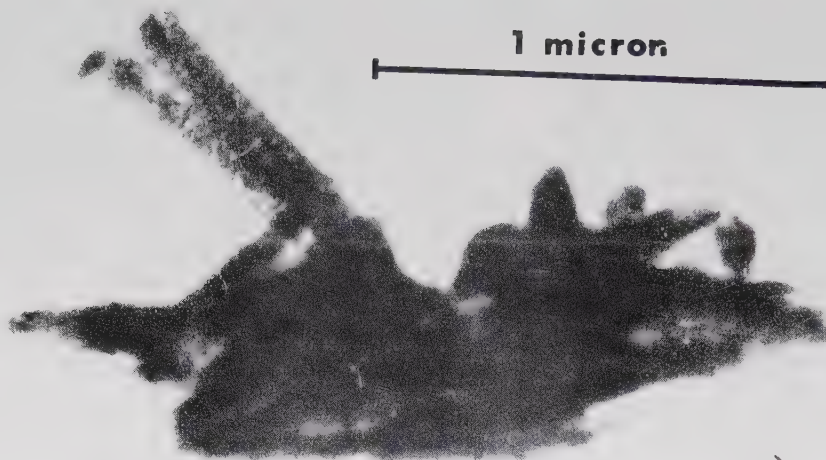


Fig. 22 - Enchevêtrement de silicates de calcium hydratés (microscopie électronique)



Fig. 23 - Cristal de silicate de calcium hydraté (microscopie électronique)



Fig. 24 - Silicates de calcium hydratés  
(Microscopie optique x 2500)

c) Sulfoaluminates de calcium hydratés : Selon GREENE (9), pour des additions de 2 à 4 % de gypse, l'hydratation de l'aluminate tricalcique conduit à un trisulfoaluminate de formule  $\overline{C}_3\overline{A}$ ,  $3 \text{ CaSO}_4$ ,  $3 \text{ H}_2\text{O}$ . Après sept jours, il se transforme en monosulfate  $\overline{C}_3\overline{A}$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $12 \text{ H}_2\text{O}$  avec apparition de gypse qui forme des phases mixtes avec  $\overline{C}_4\overline{AH}_n$ .

Nos observations par diffraction X ne nous permettent pas de tirer des conclusions quantitatives en ce qui concerne la transformation indiquée plus haut. Nous constatons cependant que les raies du trisulfoaluminate sont observables dans tous les diagrammes ; par contre, les raies du monosulfoaluminate sont très faibles quel que soit le degré d'hydratation.

d) Sulfoaluminoferrites hydratées : L'hydratation de  $\overline{C}_4\overline{AF}$ , en présence de gypse, conduit d'abord à une phase trisulfatée de formule  $\overline{C}_3(\overline{A}, \overline{F})$ ,  $3 \text{ CaSO}_4$ ,  $3 \text{ H}_2\text{O}$  (21).

Quand le gypse est épuisé, cette phase se transforme en un monosulfate  $\overline{C}_3(\overline{A}, \overline{F})$ ,  $\text{CaSO}_4$ ,  $12 \text{ H}_2\text{O}$  lequel forme des cristaux mixtes avec les aluminoferrites  $\overline{C}_4(\overline{A}, \overline{F})\overline{H}_n$ . Les raies caractéristiques de la phase monosulfatée sont situées respectivement à  $12,5^\circ$  et  $6,25^\circ$ . Nous les observons mais de façon assez peu sensible. La phase trisulfatée donne sa raie la plus intense à  $5,7^\circ$ . Elle se superpose avec celle du chloroaluminate dont nous parlerons plus loin.

e) Aluminates hydratés : Les aluminates hydratés  $\overline{C}_4\overline{AH}_n$  manifestent une raie d'intensité moyenne à  $11,39^\circ$  (19), nous observons une réflexion à cet angle dans nos diffractogrammes. Mais les raies les plus intenses de ce constituant sont à  $5,39^\circ$  et à  $10,83^\circ$  et elles ne nous apparaissent pas sensiblement, ce qui nous empêche de conclure quant à l'existence de ce composé.

f) Chloroaluminate de calcium hydraté : Compte tenu de la diversité des données concernant les réflexions caractéristiques du chloroaluminate (à l'exception de celle à  $5,60^\circ$ ) ; nous avons synthétisé ce produit pour l'étudier.

- Synthèse de  $\overline{C}_3\overline{A}$ ,  $CaCl_2$ ,  $nH_2O$

Nous avons préparé l'aluminate tricalcique à partir d'un mélange homogène de carbonate de calcium et d'alumine dans les proportions stoechiométriques  $3 \text{ CaCO}_3$ ,  $Al_2O_3$ . L'opération consiste à chauffer le mélange à  $1370^\circ C$  pendant huit heures trois fois de suite. L'échantillon étant refroidi et broyé après chaque traitement thermique. Le produit final,  $\overline{C}_3\overline{A}$ , a été identifié par son diffractogramme.

L'hydratation de l'alumine tricalcique est effectuée pendant 15 heures et à l'abri de l'air par une solution de chlorure de calcium dans les proportions  $CaCl_2 / \overline{C}_3\overline{A} = 1$ .

Le diffractogramme du composé obtenu est représenté figure 25.

L'hydratation n'est pas totale en 15 heures, on observe en effet l'ensemble des réflexions caractéristiques de l'aluminate tricalcique. La phase hydratée présente deux réflexions principales pour  $5,6^\circ$  et  $15,6^\circ$ . Il existe également une troisième raie à  $14,7^\circ$  qui ne sera pas utilisable pour la mise en évidence de ce produit dans les pâtes de ciment car elle interfère avec des raies de l'alite et du carbonate de calcium.

- Résultats concernant les pâtes de ciment :

Nous identifions le complexe  $\overline{C}_3\overline{A}$ ,  $CaCl_2$ ,  $nH_2O$  par les deux réflexions déterminées sur le produit de synthèse. Il faut signaler que le clinker utilisé présente une très légère réflexion à  $15,6^\circ$  (fig. 11). Cette dernière réflexion est observée très faiblement avec les pâtes sans addition. Avec les ciments contenant du chlorure de calcium, on constate que l'intensité

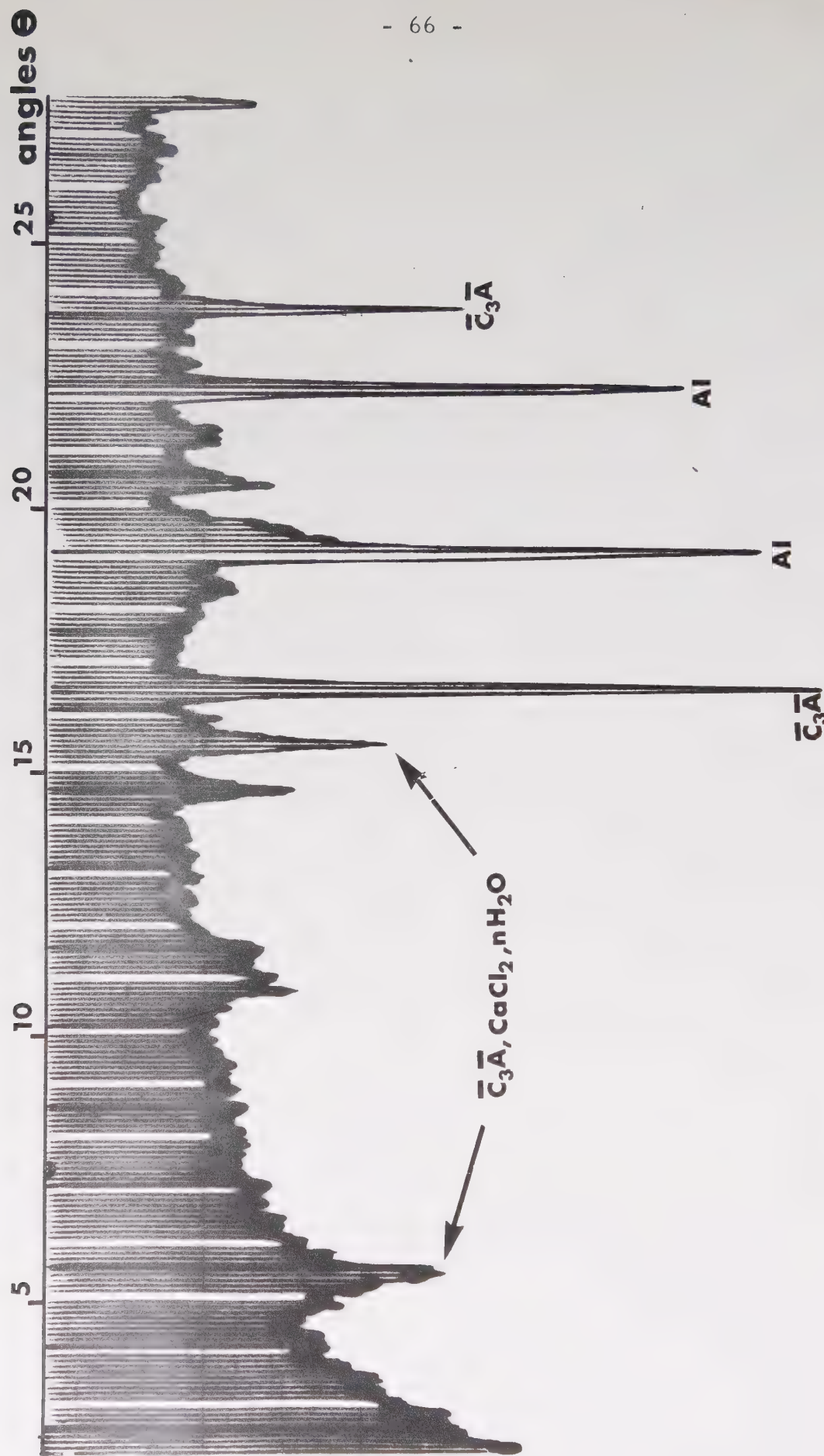


Fig. 25 - Diffractogramme X de  $\overline{C}_3\overline{A}$ ,  $\text{CaCl}_2, n\text{H}_2\text{O}$

de cette raie augmente pour des temps d'hydratation d'autant plus courts que le pourcentage de chlorure est plus grand. En particulier cette réflexion apparaît très nettement à deux jours pour 5 %, 35 jours pour 2,5 % et seulement 9 mois pour 1 %. On peut pratiquement faire les mêmes observations avec la raie à 5,6°.

Remarque : les raies notées ff sont à la limite décelable, compte tenu du bruit de fond important. Une très grande prudence est donc de rigueur quant à leur interprétation.

### 33) EVOLUTION THERMIQUE DES PHASES HYDRATEES

#### 331) Etude des pâtes sans addition :

Les courbes A. T. D. des pâtes conservées à l'air appellent les remarques suivantes (figure 26) :

- après un jour d'hydratation on peut attribuer le pic **a** au trisulfoaluminate de calcium. Le pic **b** correspond au silicate de calcium hydraté (9). L'effet **c** est dû au gypse (gypse initial non encore combiné et produit d'hydratation du semihydrate au cours du gâchage) : l'hydroxyde de calcium est responsable de **g**, et **h** traduit la décomposition du carbonate de calcium.

- en fonction du temps on note l'augmentation progressive des pics **a**, **b** et **g**.

A partir de 3 jours un léger effet endothermique **d** apparaît à 200°, il peut correspondre à la phase monosulfatée résultant de la transformation du trisulfoaluminate.

On observe à 250°C à partir de 14 jours (**e**) et à 300° à partir de 28 jours (**k**) des effets endothermiques très faibles. Nous pouvons

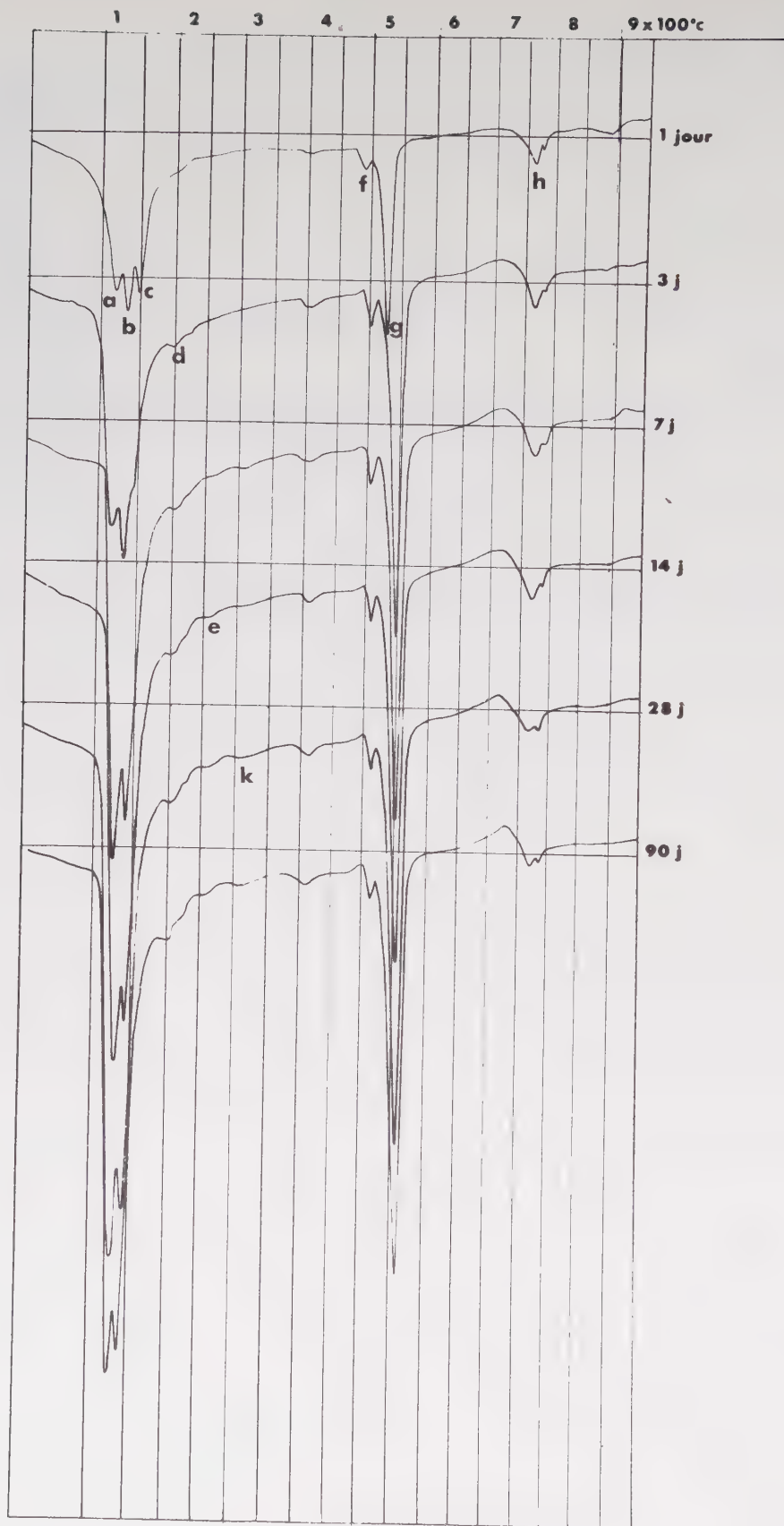


Fig. 26 - A.T.D. CPA hydraté sans addition - Conservation à l'air.

attribuer le second aux produits d'hydratation de  $\overline{C}_4\overline{AF}$  (38) et celui à 250° à l'aluminate de calcium hydraté.

En effet la courbe A. T. D. (figure 27) obtenue avec le produit d'hydratation de l'aluminate tricalcique pur que nous avons préparé manifeste un pic très important qui commence à 240°C.

A partir de 3 jours un effet endothermique apparaît à 400°C dont nous ignorons la cause. Dans toutes les courbes on observe à 500° un pic que GREENE (9) attribue au départ d'eau chimisorbée sur l'oxyde de calcium libre. L'ensemble de ces observations reste valable pour les échantillons conservés sous eau (figure 27). Ces résultats complètent notre étude antérieure sur un ciment Portland additionné de cendres (53) (54).

#### 322) Influence de l'addition de chlorure de calcium :

L'étude comparée des courbes A. T. D. des pâtes sans adjuvant et des pâtes additionnées de chlorure de calcium (conservation à l'air) permet de faire les observations suivantes (figures 29, 30, 31) :

a) Au bout de 1 jour les pics a et b sont beaucoup plus intenses et leur importance croît en même temps que le pourcentage de chlorure. Ce qui montre en particulier que la réaction de formation de  $\overline{CSH}$  est accélérée par  $CaCl_2$  ; ceci confirme nos résultats de diffraction X. Les mêmes conclusions sont valables en ce qui concerne le trisulfoaluminate.

b) Deux effets endothermiques nouveaux, très marqués, situés respectivement à 200°C et 350°C, se manifestent à partir de 3 jours avec 2,5 % et dès le 1er jour avec 5 %. Avec 1 % ces effets sont beaucoup moins sensibles. Ils croissent en fonction du temps d'hydratation. Nous les avons attribués à la décomposition thermique de  $\overline{C}_3\overline{A}$ ,  $CaCl_2$ ,  $nH_2O$ . Une étude A. T. D. (figure 32) sur le chloroaluminate de synthèse utilisé précédemment en diffraction X nous montre effectivement que ces pics caractéri-

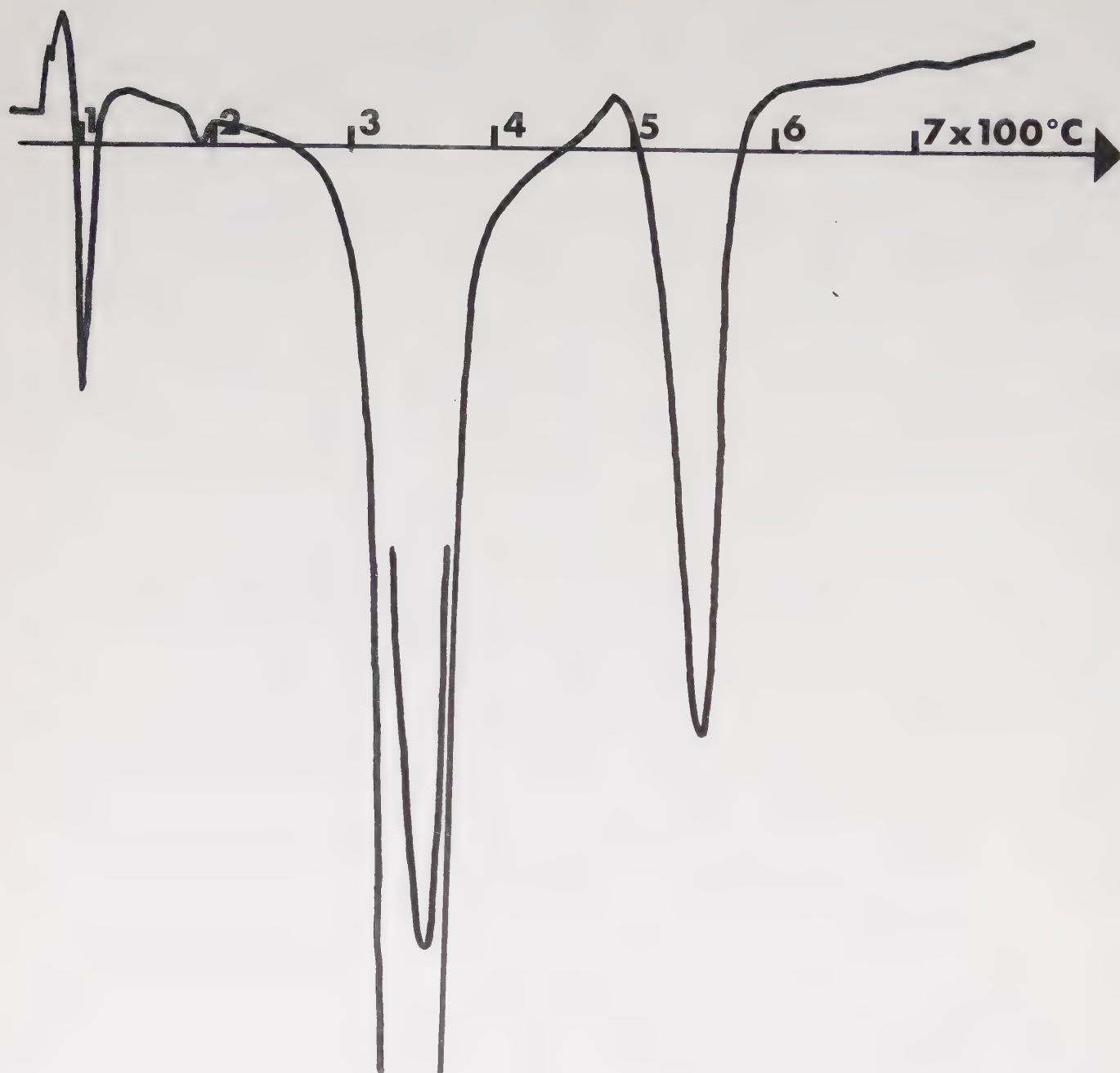


Fig. 27 - A.T.D. de  $\bar{C}_3\bar{A}$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$

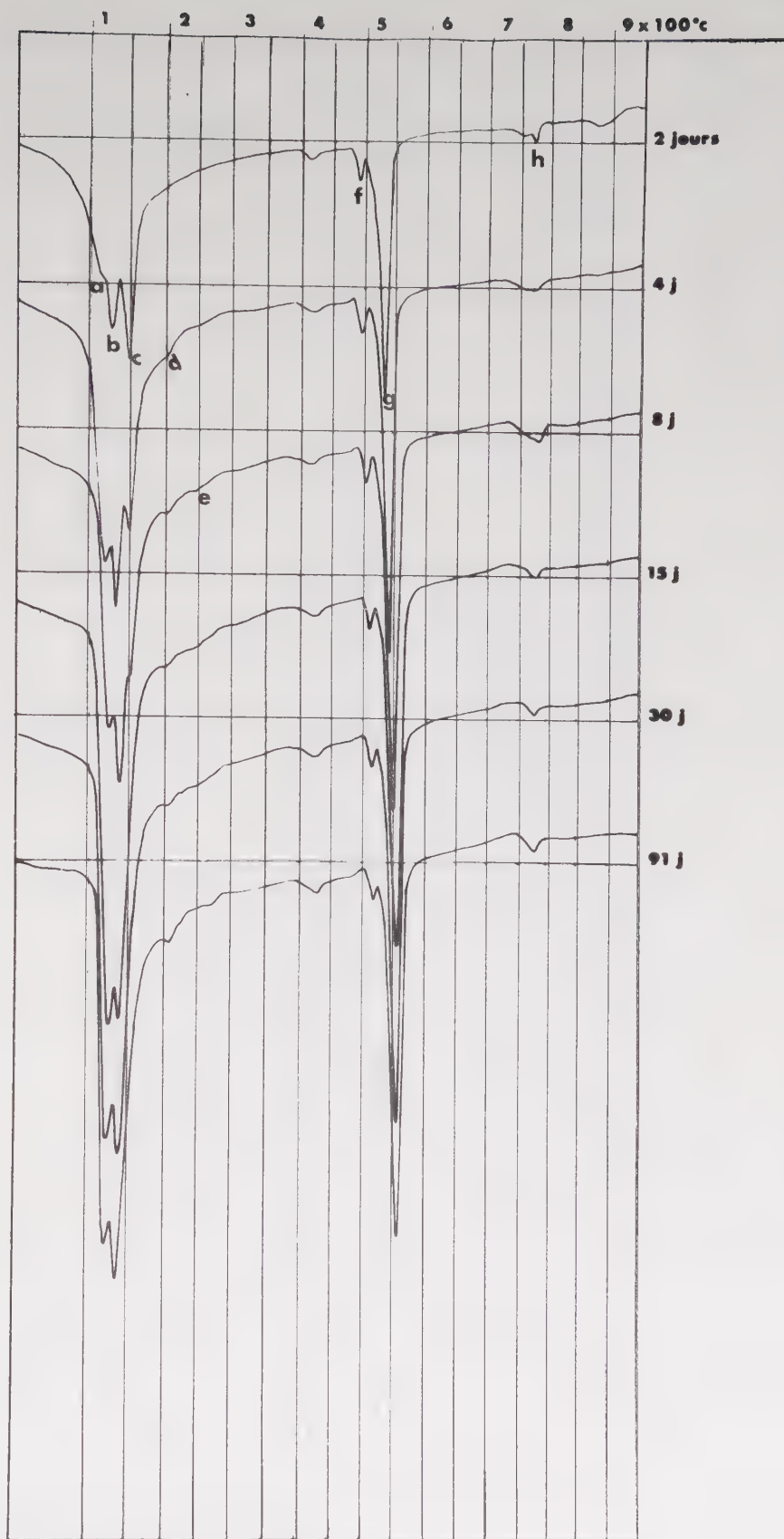


Fig. 28 - A. T. D. CPA hydraté sans addition. Conservation à l'eau.

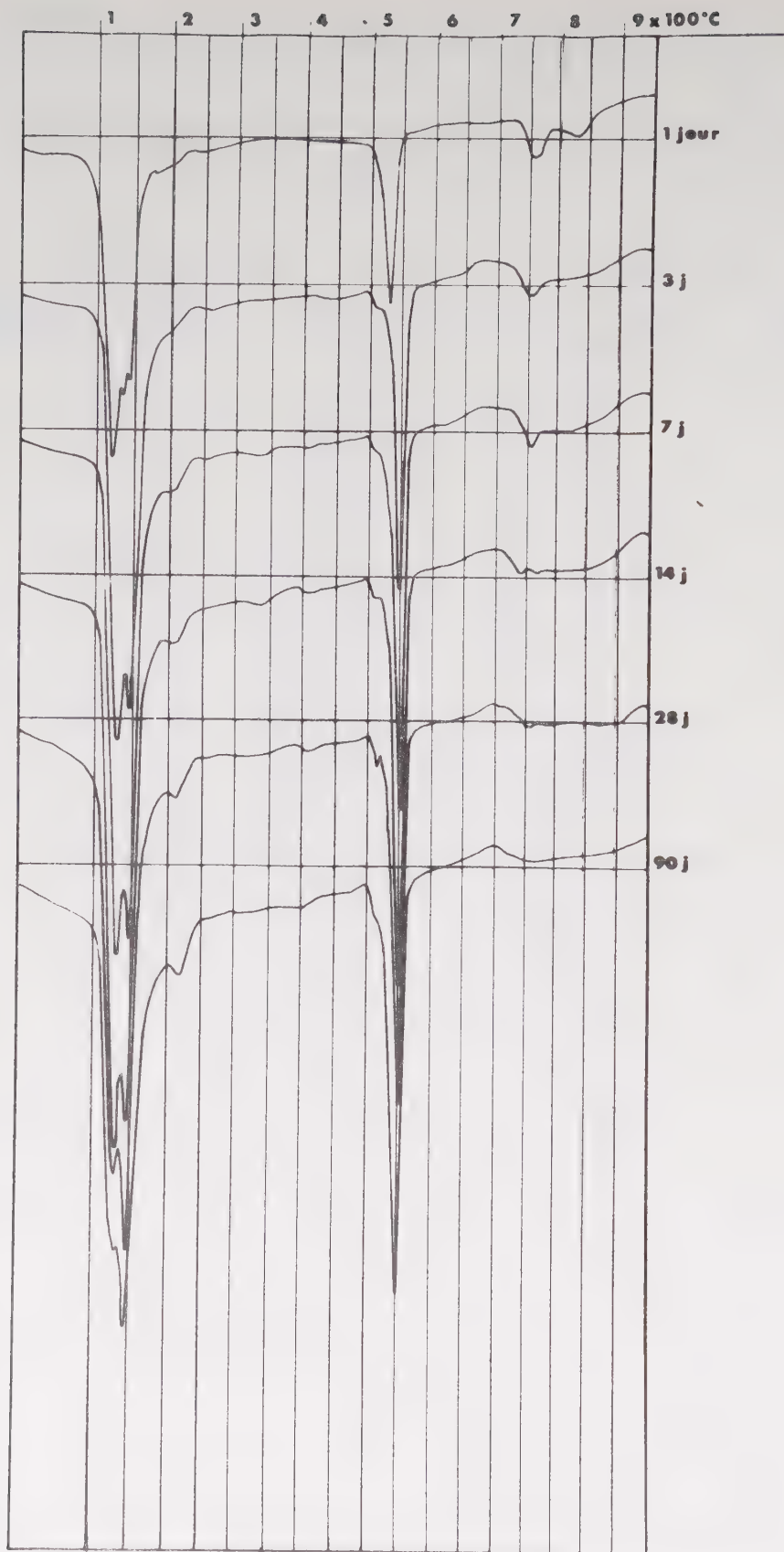


Fig. 29 - A.T.D. , CPA hydraté avec 1 %  
de  $\text{C}_2\text{Cl}_2$  . Conservation à l'air.

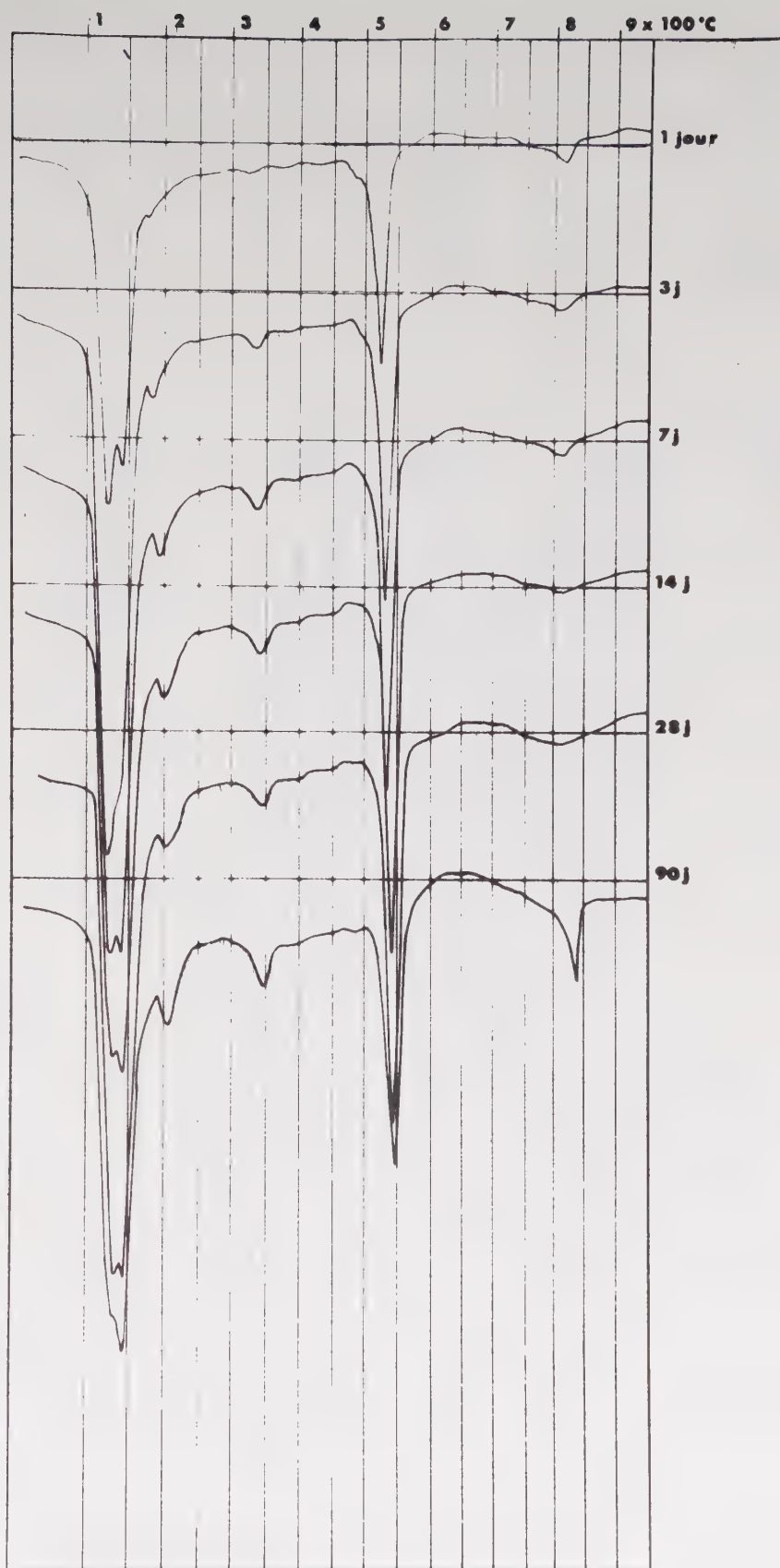


Fig. 30 - A. T. D., CPA hydraté avec 2,5 %  
de  $\text{CaCl}_2$ . Conservation à l'air.

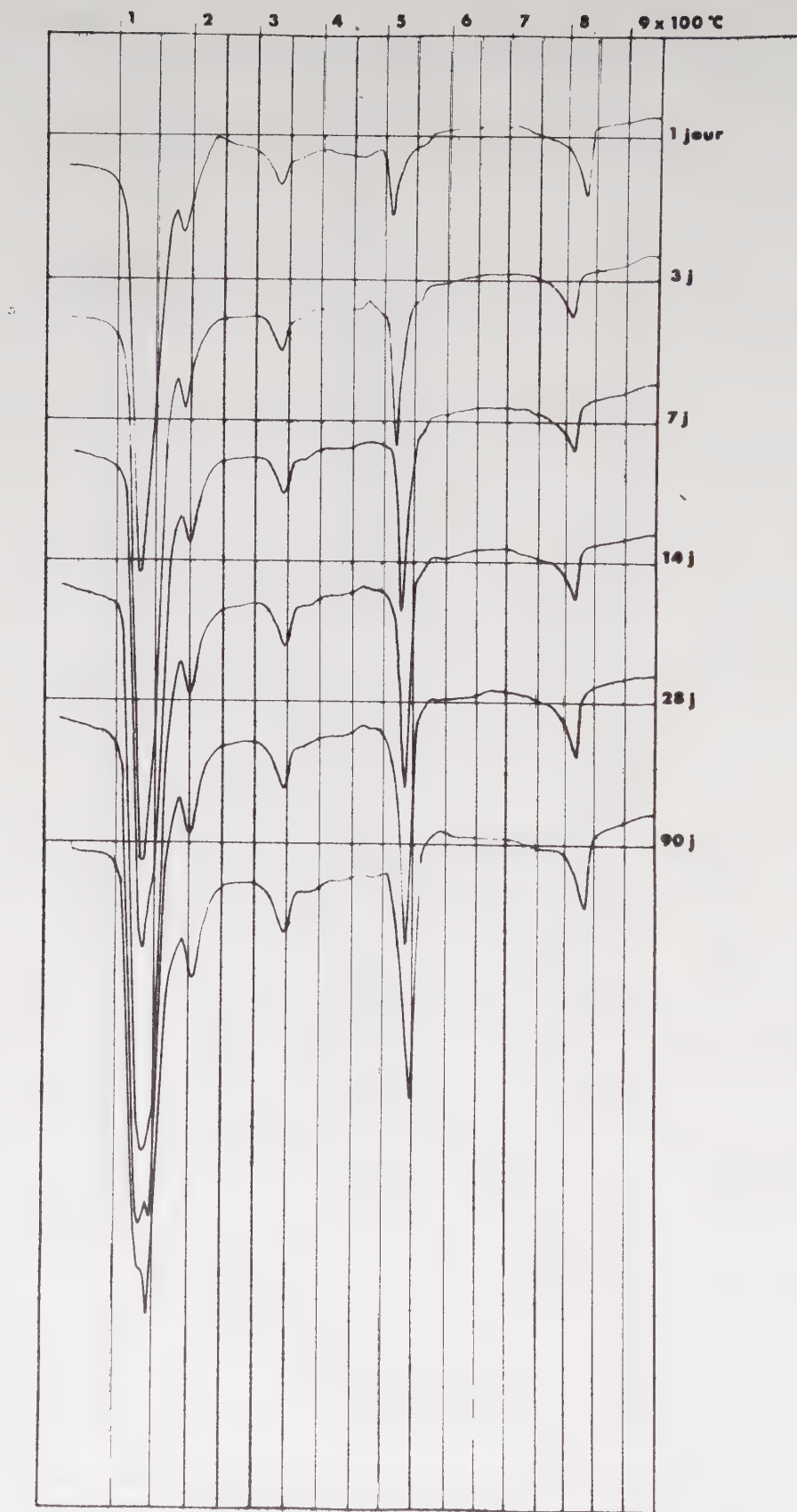


Fig. 31 A.T.D. : CPA hydraté avec 5 % de  $\text{CaCl}_2$ . Conservation à l'air.

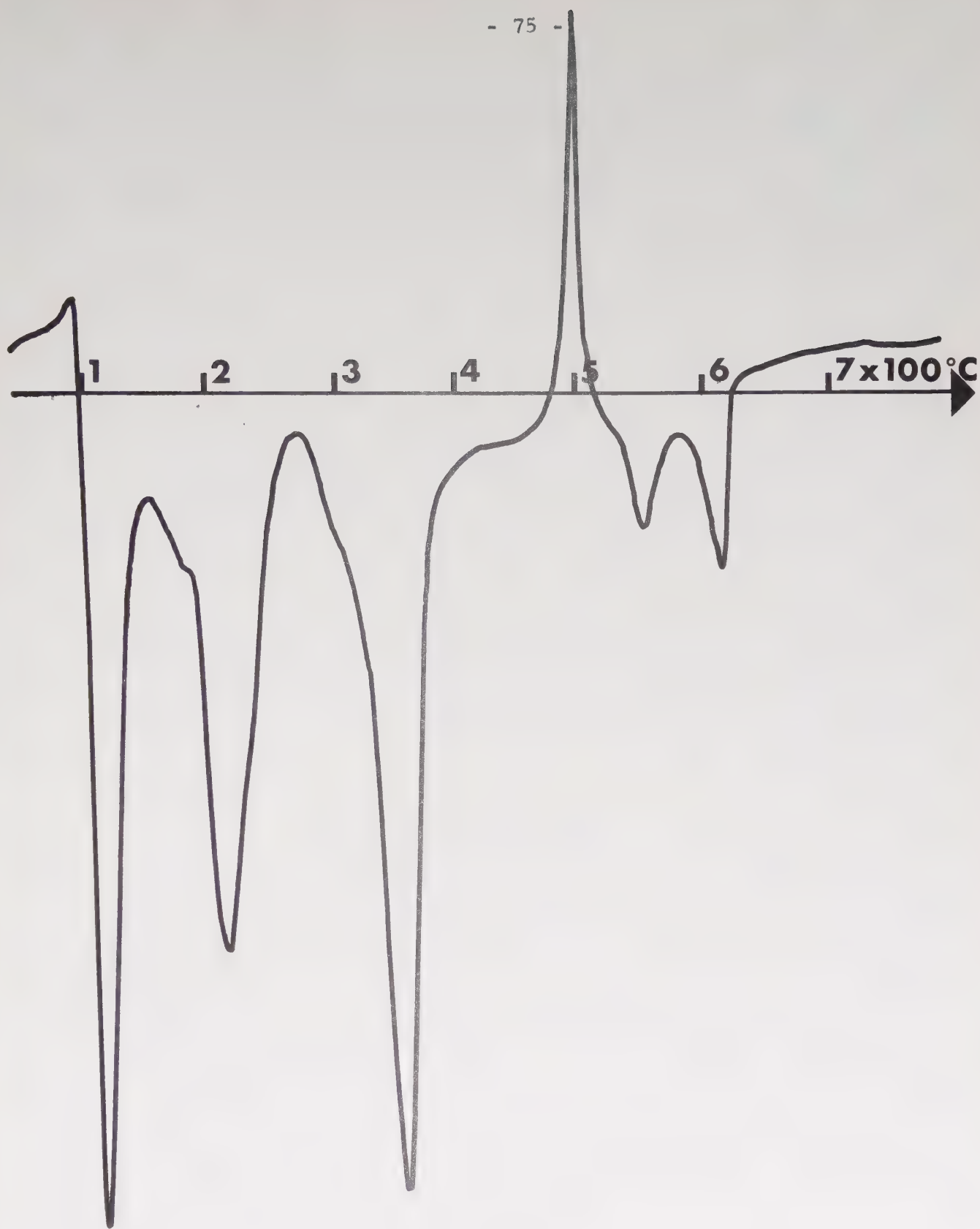


Fig. 32 - A. T. D. de  $\bar{C}_3\bar{A}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $n\text{H}_2\text{O}$

sent ce solide. Nous constatons d'autre part que le chloroaluminate de synthèse présente un troisième pic exothermique à 500°C.

c) Le phénomène endothermique lié à la déshydratation de l'hydroxyde de calcium attire la remarque suivante :

compte tenu de l'accélération de la formation de  $\overline{\text{CSH}}$  avec la teneur en chlorure, on devrait s'attendre à une augmentation de l'intensité du pic de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (g) ; en effet les deux corps devraient se former dans une proportion constante. Si on construit les courbes intensité du pic en fonction du temps aux différents pourcentages de  $\text{CaCl}_2$  (figure 33) on s'aperçoit qu'il n'en est pas ainsi et que la proportion de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  formé diminue avec la teneur en  $\text{CaCl}_2$ . On peut expliquer ce phénomène de deux façons :

- soit par formation de complexes absorbant une partie de l'hydroxyde de calcium ; la carbonatation entrant dans ce cas là. Le tableau n°9 donne une partie des résultats des dosages de  $\text{CO}_2$  (sans chlorure ou avec une faible addition de  $\text{CaCl}_2$ ).

TABEAU N°9

Pourcentage de  $\text{CO}_2$  fixé par rapport au poids des pâtes hydratées après traitement à 1000°C

| Temps d'hydratation | Conservation | Pâtes sans $\text{CaCl}_2$ | Pâtes 1 % de $\text{CaCl}_2$ |
|---------------------|--------------|----------------------------|------------------------------|
| 2 j                 | eau          | 1,07                       | 1,4                          |
| 3 j                 | air          | 1,43                       | 2,08                         |
| 4 j                 | eau          | 1,68                       | 1,21                         |
| 7 j                 | air          | 1,25                       | 2,17                         |
| 8 j                 | eau          | 0,58                       | 1,26                         |
| 14 j                | air          | 0,70                       | -                            |
| 15 j                | eau          | 1,17                       | 1,07                         |

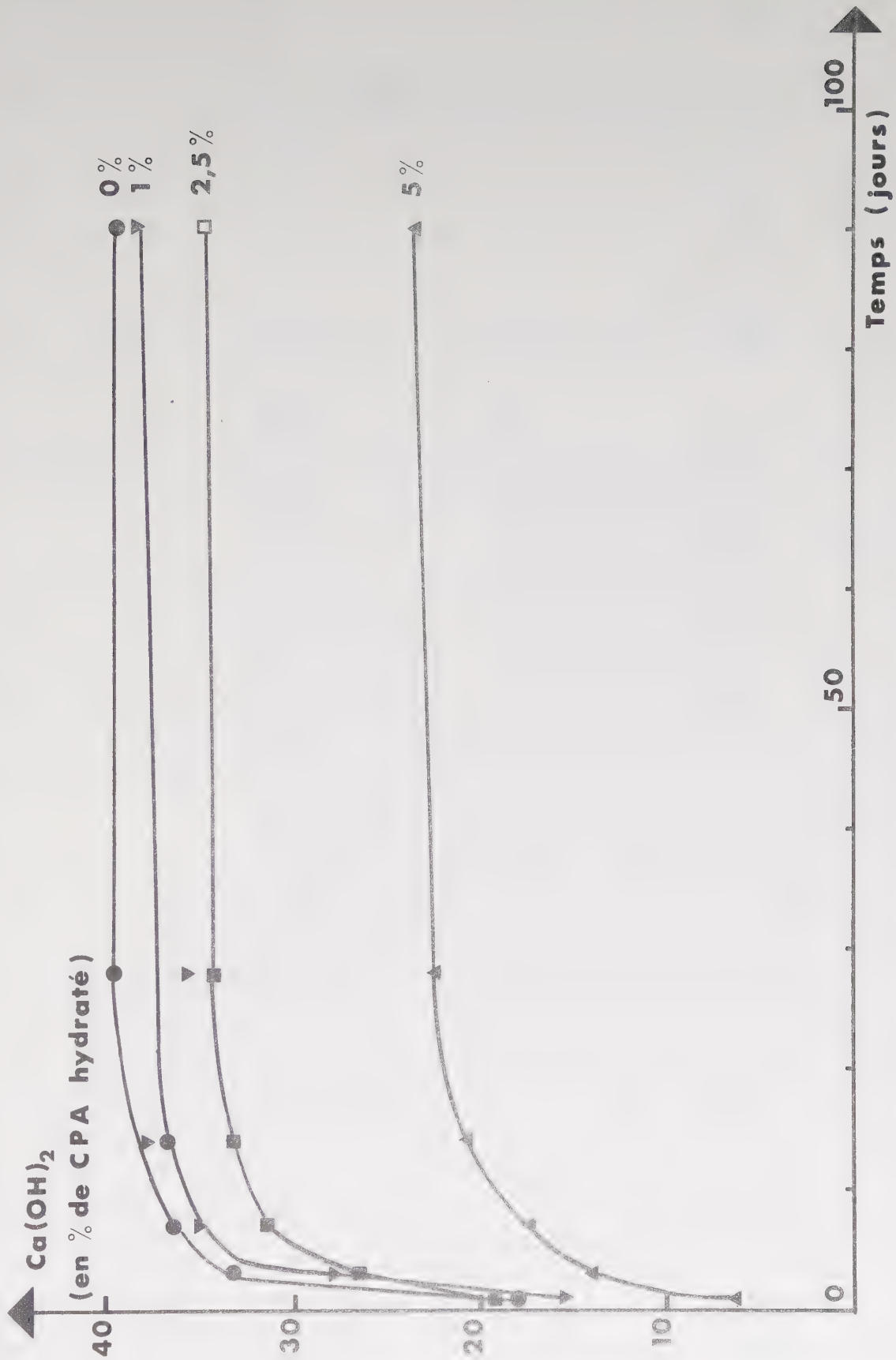


Fig. 33 - Hydroxyde de calcium formé en fonction du temps d'hydratation et de l'addition en chlorure de calcium.

Les résultats des pâtes à 2,5 % et 5 % de  $\text{CaCl}_2$  ne sont pas indiqués, ils sont très dispersés et entachés d'erreurs. En effet, à partir de  $425^\circ\text{C}$  (55) la vapeur d'eau décompose  $\text{CaCl}_2$  suivant la réaction :



réaction favorisée par l'élévation de la température ou par la présence d'oxydant.

En outre en son point de fusion (voisin de  $770^\circ\text{C}$ )  $\text{CaCl}_2$  perd du chlore par action de l'oxygène de l'air (a fortiori sous courant d'oxygène pur) suivant la réaction :



L'acide chlorhydrique et le chlore gazeux produits par ces réactions sont susceptibles d'agir sur l'amiante sodée des absorbeurs provoquant un départ d'eau qui, en se fixant sur le perchlorate voisin, fausse les résultats.

Enfin, il faut noter également qu'une addition de 2 % de  $\text{CaCl}_2$  abaisse de  $50^\circ\text{C}$  la température de dissociation de  $\text{CaCO}_3$  (55),

- soit par l'observation d'un effet thermique global résultant de la superposition d'un pic endothermique ( $\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ) et du phénomène exothermique à  $500^\circ\text{C}$  présenté par le chloroaluminate. La deuxième hypothèse ne suffit pas à expliquer complètement le phénomène compte tenu du pourcentage de chlorure (5 % maximum). En outre les examens par diffraction X ne permettent pas de conclure quant à la formation de complexes mettant en jeu  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

L'ensemble de ces résultats est valable pour les pâtes conservées dans l'eau (fig. 34, 35, 36)

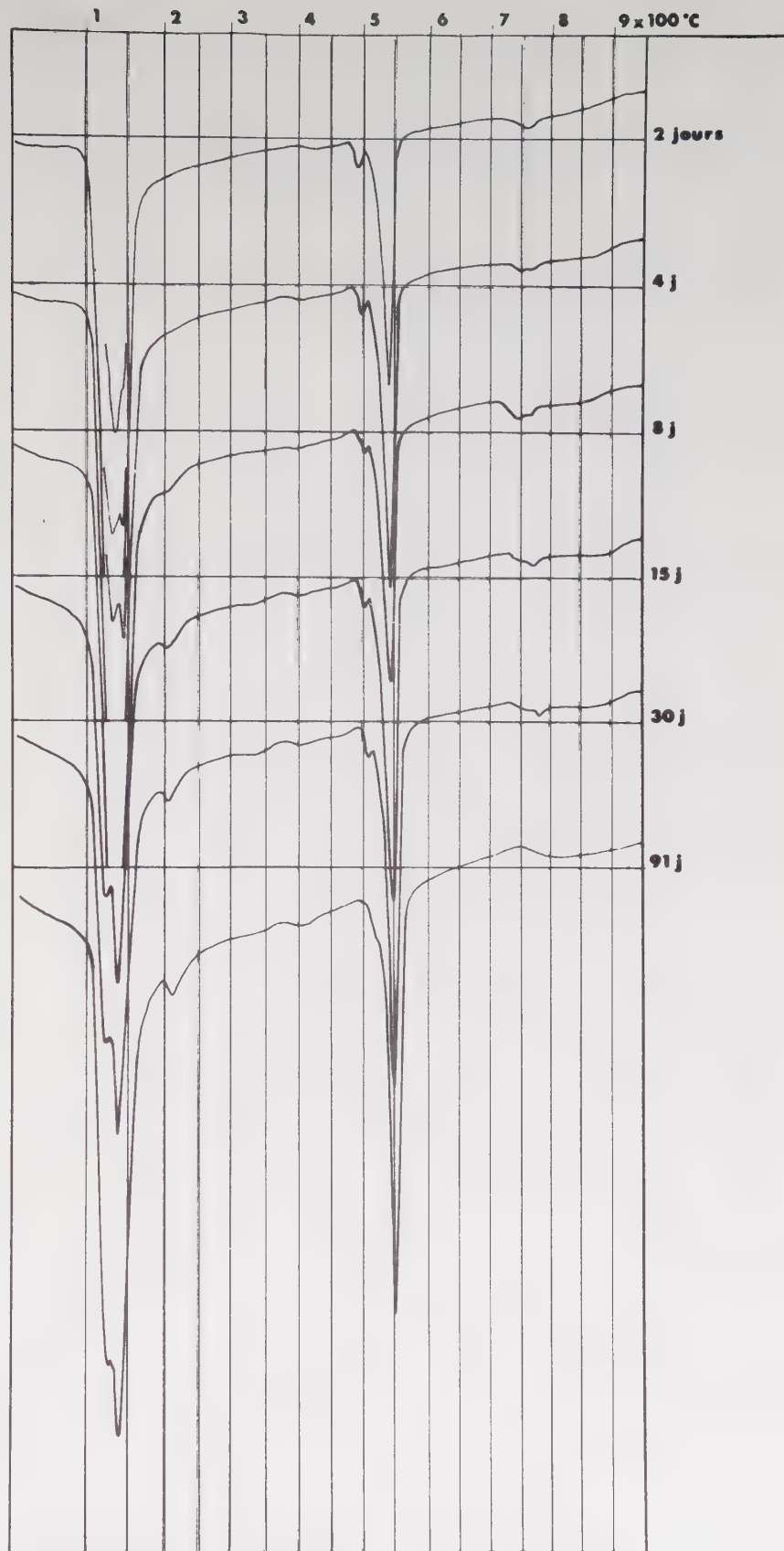


Fig. 34 - A. T. D. , CPA hydraté avec 1 % de  $\text{CaCl}_2$   
Conservation à l'eau.

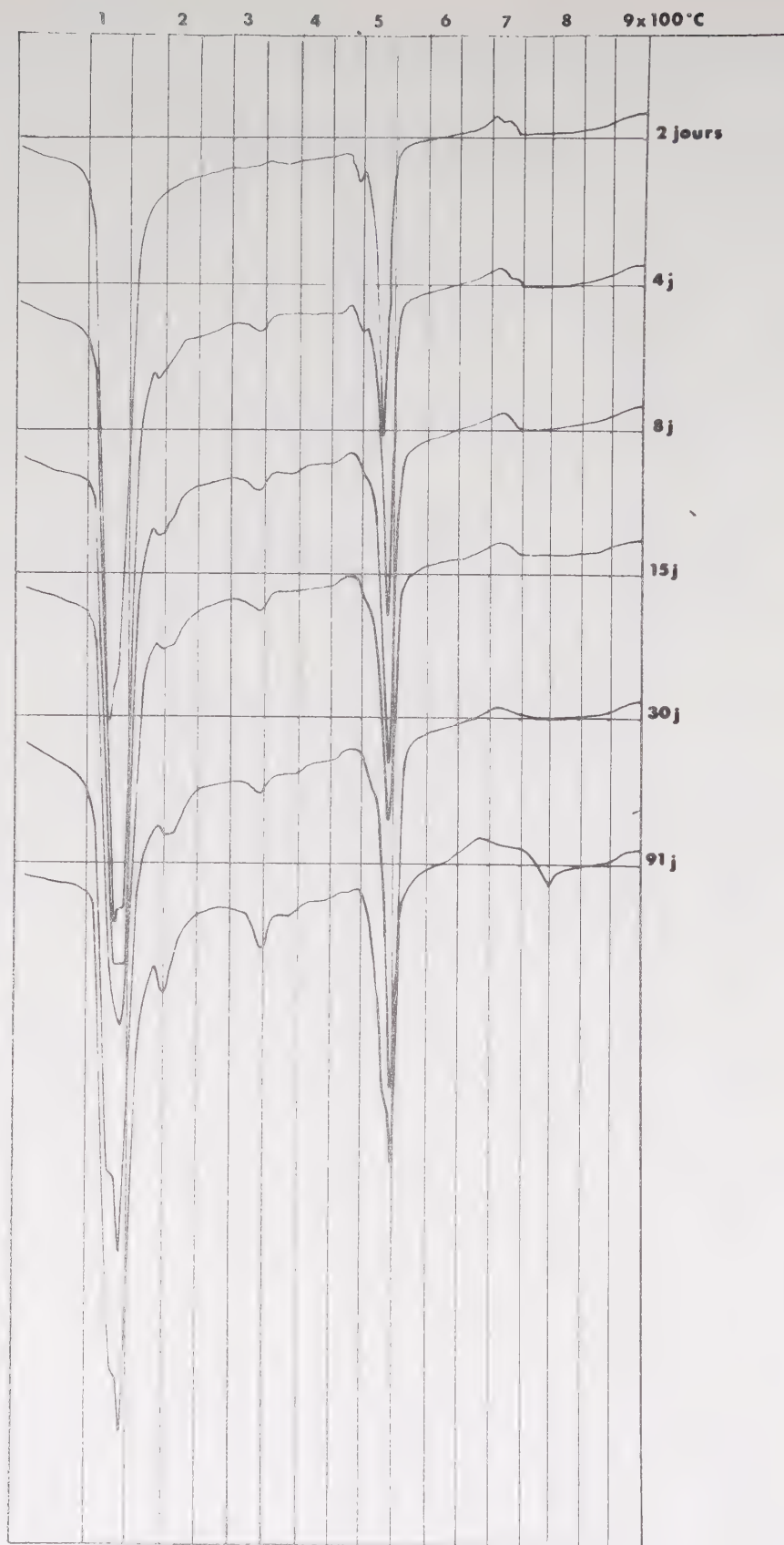


Fig. 35 - A. T. D., CPA hydraté avec 2,5 % de  $\text{CaCl}_2$ . Conservation à l'eau.

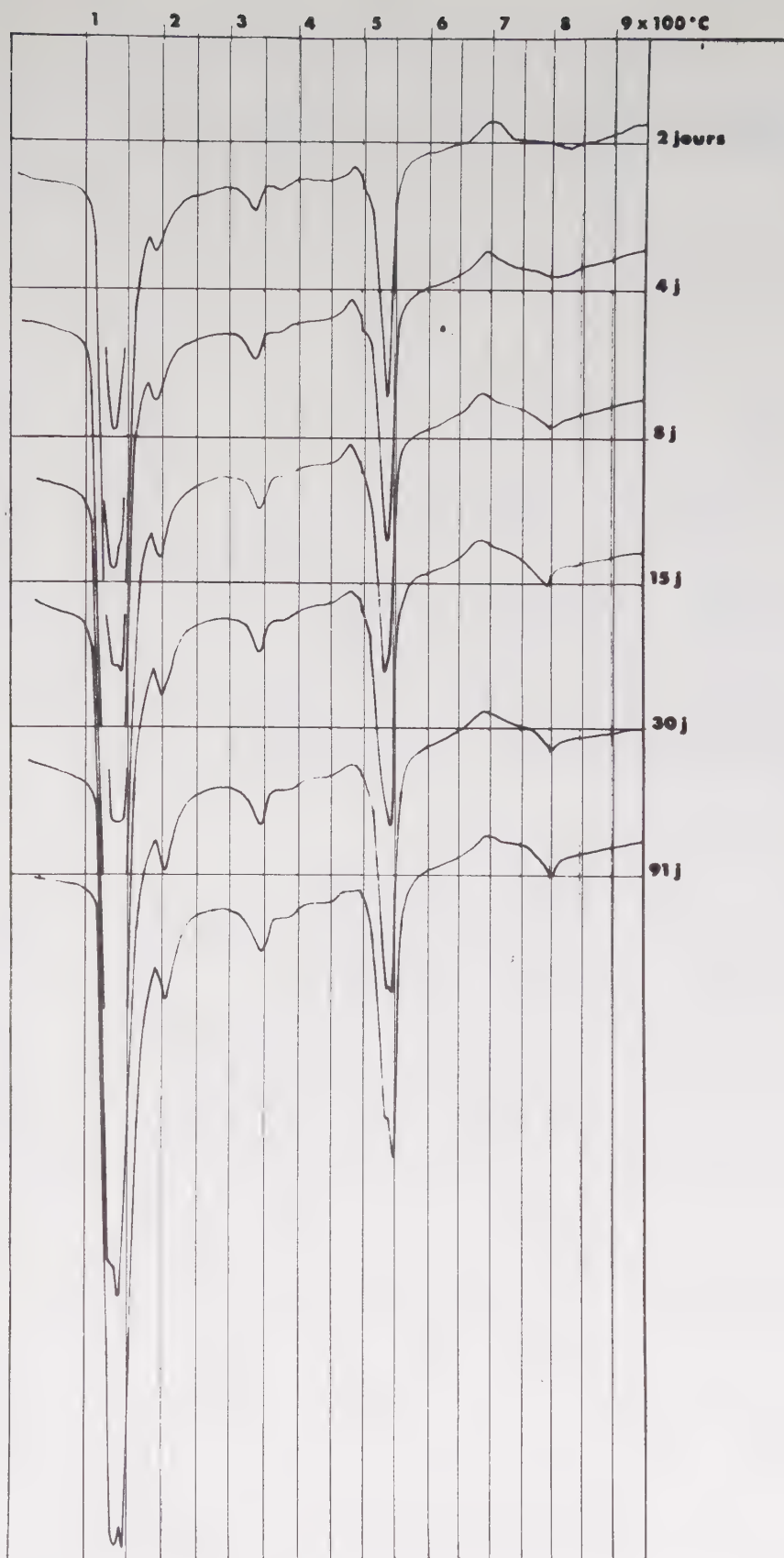


Fig. 36 - A.T.D., CPA hydraté avec 5 % de  $\text{CaCl}_2$ . Conservation à l'eau

## DETERMINATION DE L'EAU FIXEE

Les résultats obtenus (figure 37), en fonction du temps d'hydratation et du pourcentage de chlorure, montrent que dans le cas des pâtes sans addition, le pourcentage d'eau fixée croît et que la courbe prend rapidement une allure asymptotique, ce qui donne une idée de la cinétique des réactions d'hydratation. Par contre, les résultats des pâtes contenant du chlorure sont très dispersés. Le protocole de séchage des poudres avant traitement thermique en est responsable. En effet, pour éviter de décomposer sous un vide poussé les phases hydratées, nous séchons à la trompe à eau. La tension de vapeur de l'eau est dans ces conditions, à 20°C, de 17,5 mm de mercure alors que celle du chlorure de calcium à la même température est de 5,6 mm (55), en aucun cas nous ne pouvons donc déshydrater le chlorure de calcium.

### 34) BILAN REACTIONNEL

La figure (38) donne les résultats des teneurs en chlorure combiné pour les pâtes additionnées de 2,5 % et de 5 % de  $\text{CaCl}_2$  par rapport au poids de ciment anhydre. On constate que les variations les plus importantes ont lieu pendant le premier mois. A 90 jours, 67 % du chlorure sont combinés pour les pâtes en contenant initialement 5 %. Le chiffre correspondant pour la série à 2,5 % est 73 %.

TENOUTASSE (21) a étudié la cinétique d'hydratation de  $\bar{\text{C}}_4\bar{\text{A}}\bar{\text{F}}$  et de  $\bar{\text{C}}_3\bar{\text{A}}$  en présence de gypse, par calorimétrie. Les thermogrammes qu'il obtient pour les deux phases considérées sont assez semblables ; l'action retardatrice du gypse étant plus forte, toutefois, pour l'hydratation de  $\bar{\text{C}}_3\bar{\text{A}}$ . On peut donc considérer, en première approximation, que les réactions d'hydratation de  $\bar{\text{C}}_3\bar{\text{A}}$  et de  $\bar{\text{C}}_4\bar{\text{A}}\bar{\text{F}}$  sont concurentielles.

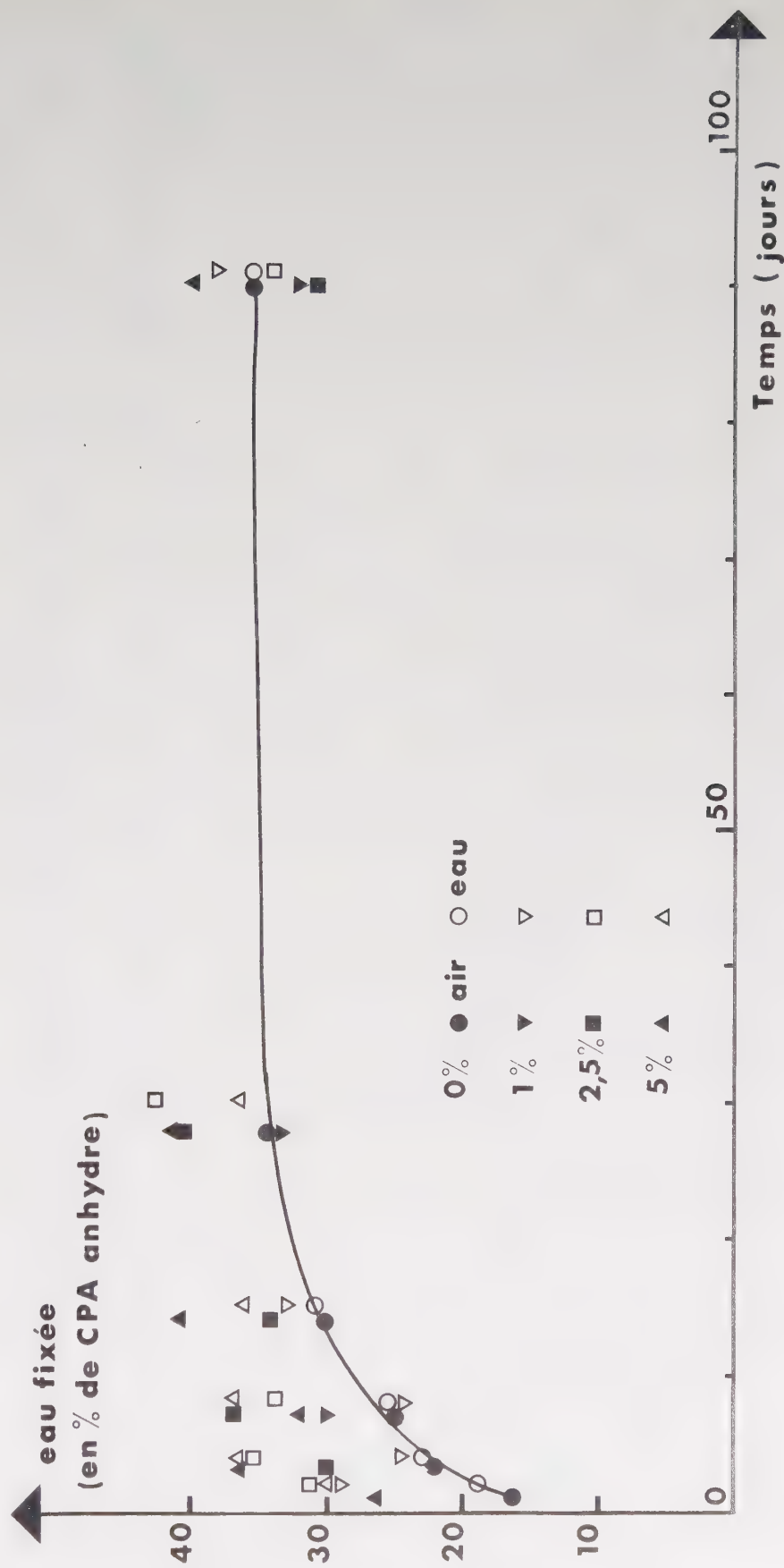


Fig. 37 - Eau fixée en fonction du temps d'hydratation.

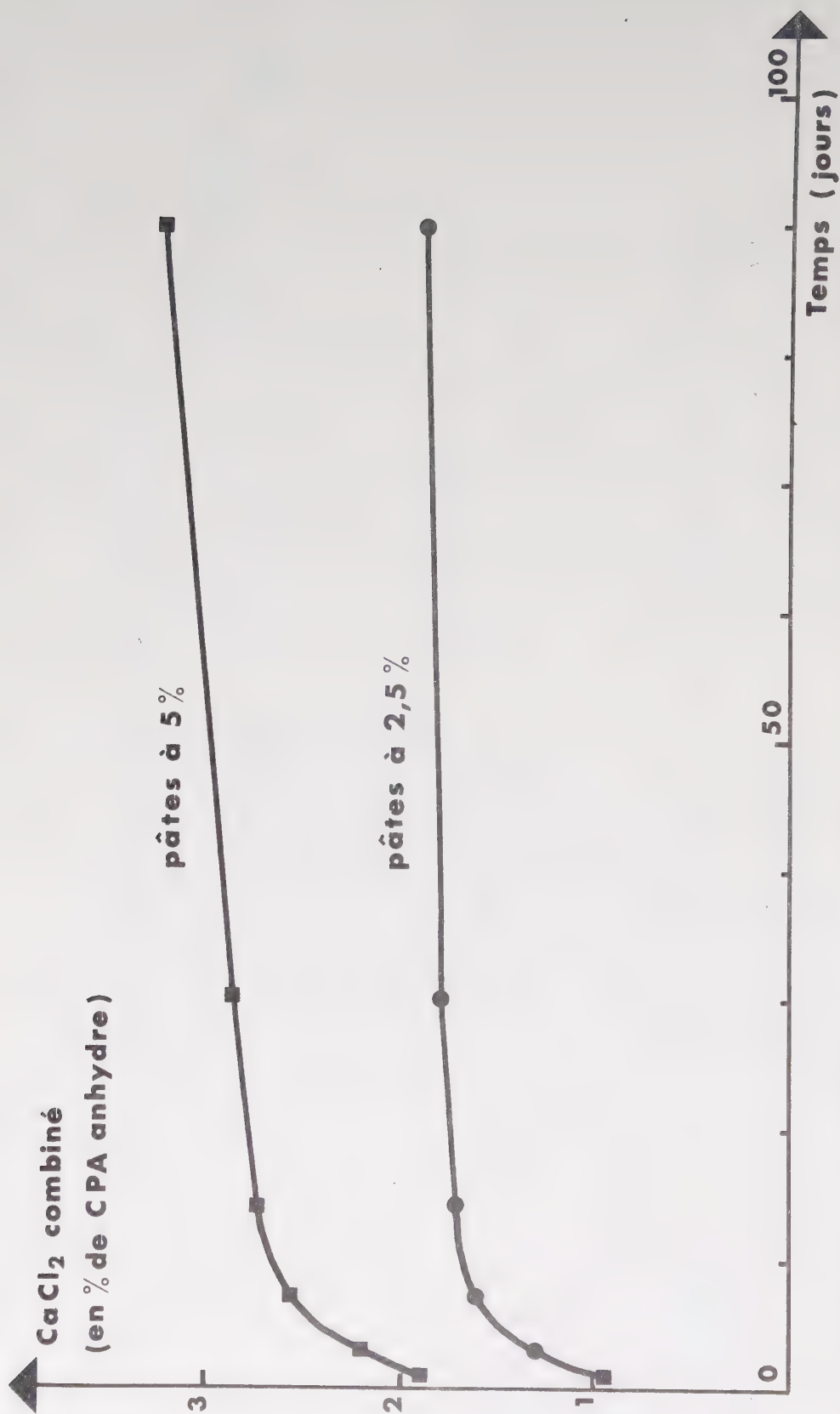


Fig. 38 - Chlorure de calcium combiné en fonction du temps d'hydratation pour des pâtes en contenant 2,5 % et 5 % initialement.

Sachant que le ciment étudié contient :

- 3,15 % de  $\text{SO}_3$  soit 5,35 % de  $\text{CaSO}_4$

ou 6,72 % de gypse

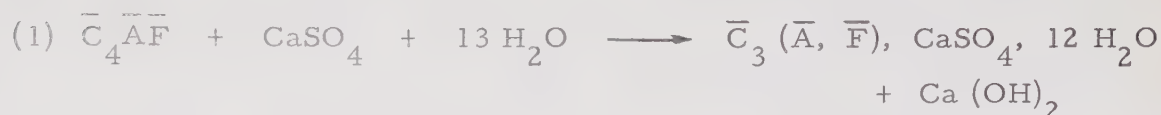
- 7,69 % de  $\overline{\text{C}}_4\overline{\text{AF}}$

- 6,77 de  $\overline{\text{C}}_3\overline{\text{A}}$

nous allons envisager les différents cas suivants :

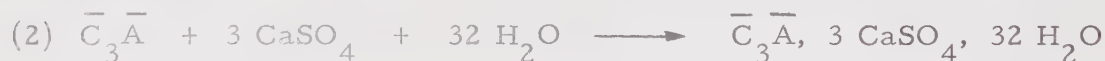
1er cas :

a) Supposons que le sulfate de calcium agisse d'abord sur  $\overline{\text{C}}_4\overline{\text{AF}}$  :



Le pourcentage de  $\text{CaSO}_4$  nécessaire à la transformation totale de  $\overline{\text{C}}_4\overline{\text{AF}}$  est de 2,15 %.

b) L'hydratation de l'aluminate tricalcique en présence de sulfate de calcium s'écrit :



Le pourcentage de  $\text{CaSO}_4$  nécessaire à la formation du trisulfoaluminate est de 10 %. La totalité de  $\overline{\text{C}}_3\overline{\text{A}}$  ne sera pas transformée ; le calcul montre qu'il en restera 4,6 %.

c) Sachant que  $\overline{\text{C}}_3\overline{\text{A}}$  et  $\text{CaCl}_2$  réagissent mole à mole, la réaction de formation du chloroaluminate nécessitera 1,9 % de  $\text{CaCl}_2$  par rapport au poids de ciment anhydre.

Avec une addition de 5 % de  $\text{CaCl}_2$  on observe effectivement la disparition de 1,9 % de chlorure après 24 heures d'hydratation et la courbe A. T. D.

manifeste très nettement la présence du pic à 350°C caractérisant le

complexe  $\overline{\text{C}}_3\overline{\text{A}} \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Mais en fonction du temps, l'intensité de ce pic s'accroît en même temps que la teneur en chlorure combiné. Le bilan n°1 est donc insuffisant pour représenter les phénomènes en présence.

### 2ème cas :

Supposons que le chlorure de calcium agisse plus vite sur l'aluminate tricalcique que le sulfate de calcium. On aurait la réaction :



Pour transformer la totalité de  $\overline{C}_3\overline{A}$  il faudrait 2,78 % de  $CaCl_2$ .

Cette hypothèse est peu probable car, d'une part, on trouve un pourcentage de chlorure combiné de 3,28 % à 3 mois et, d'autre part, on observe la présence de trisulfoaluminate aussi bien par A. T. D. que par diffraction X.

### 3ème cas :

Supposons que  $CaSO_4$  agisse concurrentiellement sur  $\overline{C}_3\overline{A}$  et sur  $\overline{C}_4\overline{AF}$  dans les proportions des quantités des deux constituants. Le calcul montre qu'il faudrait 1,34 % de  $CaSO_4$  pour  $\overline{C}_4\overline{AF}$  et 4,02 % pour  $\overline{C}_3\overline{A}$ .

A ce moment tout  $CaSO_4$  aurait disparu mais il resterait 4,79 % de  $\overline{C}_4\overline{AF}$  et 2,65 % de  $\overline{C}_3\overline{A}$  non combinés. On peut penser que le chlorure de calcium, qui réagit mole à mole avec  $\overline{C}_3\overline{A}$  réagit également mole à mole avec  $\overline{C}_4\overline{AF}$  suivant la réaction :



La formation des deux complexes avec  $CaCl_2$  nécessiterait 2,63 % de chlorure, valeur encore insuffisante pour expliquer la disparition des 3,28 %.

4ème cas :

Nous avons constaté que le ciment initial ne contenait pas du gypse pur mais un mélange gypse-semihydrate dans des proportions sensiblement égales. TAYLOR (1) a mentionné que le semihydrate provoque le phénomène de fausse prise dû à la formation de gypse qui cristallise en conférant à la pâte une consistance anormale. Ceci conduit à penser que les deux gypses en présence n'ont pas la même action sur les phases  $\overline{\text{C}}_3\overline{\text{A}}$  et  $\overline{\text{C}}_4\overline{\text{AF}}$  et que seul celui qui se trouvait initialement dans le ciment réagit. Compte tenu de la combinaison rapide du chlorure de calcium dans les premiers temps de l'hydratation, on pense que les réactions (1), (2), (3), (4) sont concurrentielles, les réactions (1) et (2) ne concernant que le gypse initial. Le calcul montre que la teneur en  $\text{CaCl}_2$  nécessaire à la formation de 2 complexes chloroaluminate et chloroferrite est de 3,38 %. Cette valeur est en accord avec nos résultats expérimentaux. On constate d'autre part, par un essai au chlorure de baryum sur le filtrat d'une suspension aqueuse préparée avec des ciments hydratés 6 mois, qu'il reste des ions sulfate, ce qui prouve que tout le gypse n'est pas entré en réaction. En conclusion, pour établir un bilan réactionnel justifiant les résultats expérimentaux de la figure donnant le chlorure de calcium combiné en fonction du temps, il est nécessaire d'émettre l'hypothèse de la formation d'un complexe chloroferrite qui se formerait parallèlement au chloroaluminate. Seule la quantité initiale de gypse contenu dans le ciment entrerait en réaction avec  $\overline{\text{C}}_3\overline{\text{A}}$  et  $\overline{\text{C}}_4\overline{\text{AF}}$  en même temps que le chlorure de calcium.



## C H A P I T R E   I V

### INFLUENCE DU CHLORURE DE CALCIUM SUR LES PROPRIETES MECANQUES ET LA TENUE DU GEL

#### 41) DEFORMATIONS LINEAIRES

##### 411) Retrait à l'air

Ces déformations, en particulier celles dues au retrait se traduisent dans les ouvrages par l'apparition de contraintes internes qui peuvent conduire à la fissuration si la valeur de la contrainte de rupture est atteinte dans une zone déterminée; c'est dire l'importance que l'on doit accorder aux mesures de ces phénomènes.

Selon DURIEZ (56) le chlorure de calcium accroît le retrait des ciments, le retrait est doublé pour 2% mais il est décuplé pour 5%. Dans le même ouvrage le tableau suivant, s'appuyant sur les travaux de COCAGNE et MATRIAS, est donné pour le mortier (conservation à 50% d'humidité relative,  $t = 20^{\circ}\text{C}$ ).

TABLEAU n° 10

RETRAIT EN mm SUR PRISMES de 30 x 30 x 250 mm

| âge  | sans $\text{CaCl}_2$ | 1% de $\text{CaCl}_2$ | 2% de $\text{CaCl}_2$ |
|------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 1 j  | -                    | -                     | 0, 33                 |
| 2 j  | 0, 12                | 0, 25                 | 0, 72                 |
| 7 j  | 0, 42                | 0, 47                 | 1, 10                 |
| 28 j | 0, 60                | 0, 81                 | 1, 26                 |
| 1 an | 0, 72                | 1, 12                 | 1, 48                 |

Ces résultats indiquent que le retrait du mortier est doublé pour 1% de chlorure et multiplié par 6 pour 2% à 2 jours d'âge. A un mois l'écart est moins important, il faut multiplier par 1,35 pour 1% et par 2,1 pour 2%. Pour M. PAPADAKIS et M. VENUAT (8) le chlorure de calcium utilisé à la dose de 2% du poids de ciment double pratiquement le retrait en pâte pure.

La déformation du ciment durci est fonction directe de l'état hygrométrique ambiant par suite du phénomène d'évaporation en surface et de migration de l'eau capillaire qui en résulte. Ceci nous a conduit à entreprendre trois séries de mesures sur éprouvettes de mortier 1/3 de 4 x 4 x 16 cm :

- une série sur éprouvettes immergées dans l'eau
- une série sur éprouvettes conservées dans l'air à 80% d'humidité relative.
- une série sur éprouvettes conservées dans l'air à 56% d'humidité relative.

La température varie de 18 à 20°C. Dans chaque série nous faisons varier le pourcentage en chlorure de calcium : 0%, 1%, 2%, et 5%. Chaque résultat retenu est la moyenne de trois mesures.

On considère en général que le retrait  $\frac{\Delta l}{l}$  obéit approximativement, entre 1 et 28 jours, à une loi de la forme,

$$10^6 \cdot \frac{\Delta l}{l} = a + b \cdot \log t$$

où t est le temps en jours.

On obtient en effet une droite en portant sur le même graphique les déformations relatives en ordonnées linéaires et le temps en abscisses logarithmiques

On sait également que le mortier normal que nous utilisons a un retrait d'environ un tiers de celui des pâtes pures. Pour le béton on compte la moitié du retrait des mortiers. A ce sujet, A. JOISEL a donné la formule empirique suivante pour calculer le retrait hydraulique Rh final d'un béton à partir du retrait Rm du mortier 1/3 que nous utilisons :

$$Rh = \frac{2 Rm (1 - \eta)^{0.7}}{D^n}$$

$\eta$  : degré hygrométrique moyen

D : dimension maximale du granulat du béton en mm

n : "coefficient de serrage" de l'ordre de 0,3

- 0,2 pour un granulat concassé et faible serrage

- 0,3 pour un granulat roulé et serrage puissant.

Ce qui donne d'après (8) si  $\eta = 0,70$      $n = 0,3$      $Rm = 800 \text{ } \mu\text{/m}$  :

- 340  $\mu\text{/m}$  pour un béton 0/10 mm

- 260  $\mu\text{/m}$  pour un béton 0/25 mm

- 170  $\mu\text{/m}$  pour un béton 0/100 mm

On peut également considérer (56) qu'au bout d'une année les mortiers et bétons ont effectué la moitié de leur retrait final. Après un mois, la valeur atteinte respectivement pour le retrait et le gonflement est d'environ le dixième de la valeur après six ans et le cinquième de la valeur après une année.

Les Règlements Officiels (règles B A 1960) précisent que l'on prendra pour les calculs : (pour le béton)

- 0,2 mm/m au Nord de la ligne Bayonne-Grenoble

- 0,3 mm/m au Sud de cette ligne.

Le Cahier des Charges de la SNCF admet les valeurs maximales suivantes pour les mortiers ( 8 )

- à 7 jours : 470  $\mu$ /m
- à 14 jours : 650  $\mu$ /m
- à 28 jours : 800  $\mu$ /m

Problème de la carbonatation :

La carbonatation de l'hydroxyde de calcium amène un facteur d'expansion à la masse du mortier et du béton durci et influe, de ce fait, sur le retrait (56). Ce phénomène aurait pu fausser nos expériences. Sur chaque type d'éprouvette à 90 jours, nous avons effectué le test à la phénolphthaléine et les résultats ont été les suivants :

- pas de trace de carbonatation pour les éprouvettes immergées
- épaisseur de zone carbonatée, à la périphérie de la section 4 x 4 cm, égale au maximum à 2mm.

Nous pouvons donc négliger ce phénomène.

412) Retrait à l'air à 56% d'humidité relative. Résultats expérimentaux.

Nous utilisons du mortier normal à base de CPA 325 gâché avec ou sans chlorure de calcium

Les valeurs des retraits relatifs (en  $\mu$ /m) déduites des expériences sont données dans le tableau n°11 suivant :

TABLEAU n°11

RETRAIT RELATIF  $\frac{\Delta l}{l} \times 10^6$ , HR : 56 %

| % CaCl <sub>2</sub> | 4 j | 7 j | 28 j | 60 j | 90 j |
|---------------------|-----|-----|------|------|------|
| 0                   | 185 | 437 | 703  | 719  | 765  |
| 1                   | 328 | 515 | 812  | 792  | 875  |
| 2                   | 453 | 625 | 875  | 915  | 942  |
| 5                   | 515 | 781 | 1123 | 1209 | 1209 |

Les courbes représentatives de ces valeurs sont données (figure 39). Compte tenu du fait que nous travaillons sur du mortier 1/3, normalisé, il est possible de comparer nos valeurs à 0% avec celles données par la littérature notamment celles citées par M. PAPADAKIS et M. VENUAT (8) :

- à 5 jours : 300  $\mu$ /m
- à 7 jours : 350  $\mu$ /m
- à 28 jours : 650  $\mu$ /m
- à 90 jours : 700  $\mu$ /m

Nous constatons que les résultats obtenus sont très voisins. De l'allure de nos courbes il se déduit que les variations du retrait relatif en fonction du logarithme du temps ne sont pas strictement linéaires et qu'elles semblent se stabiliser entre 60 et 90 jours. Le tableau n° 12 donne le coefficient d'augmentation du retrait relatif en fonction de l'addition de CaCl<sub>2</sub> par rapport au même mortier sans chlorure.

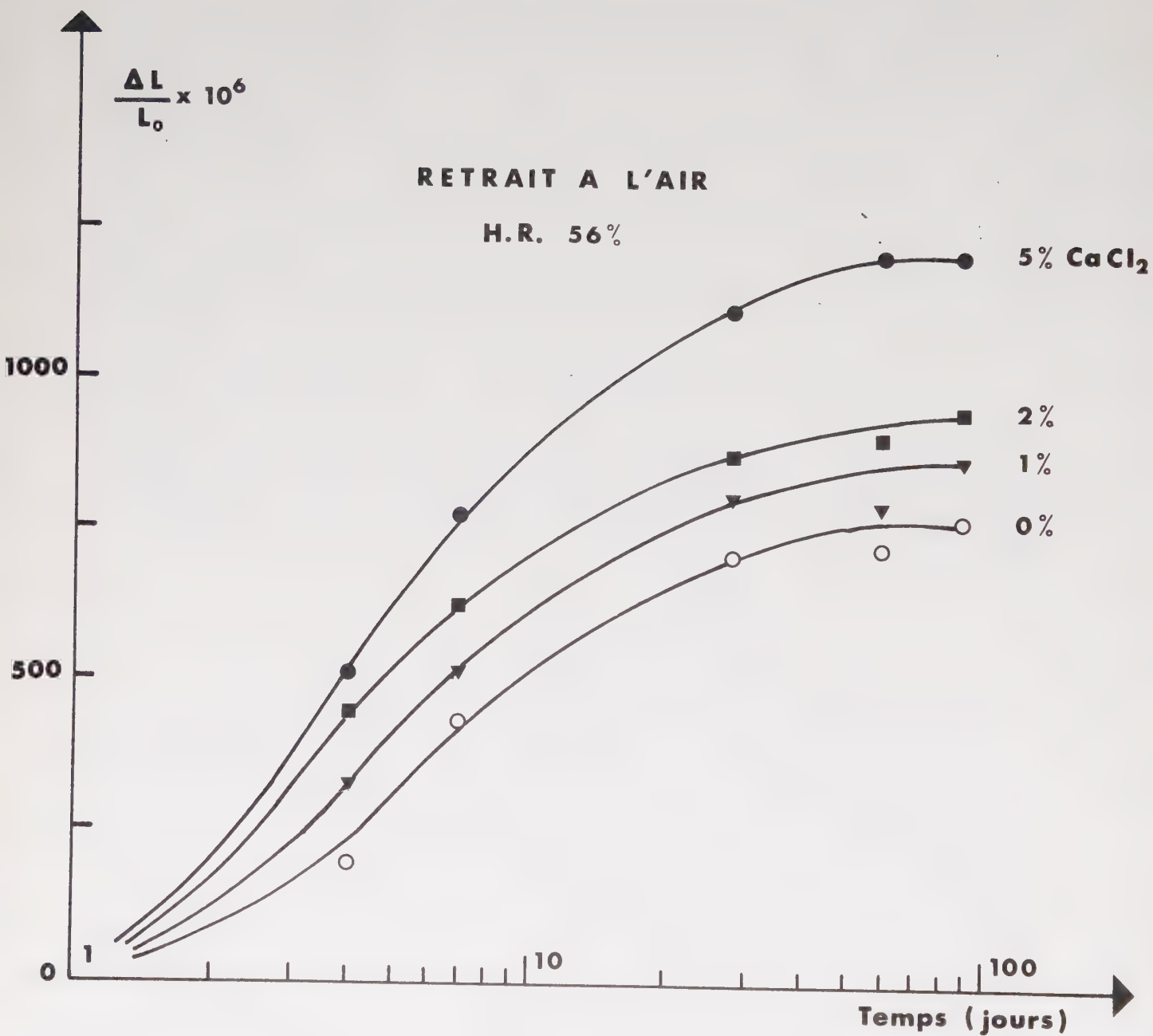


Fig. 39 - Retrait à l'air à 56 % d'humidité relative d'un mortier normal additionné ou non de chlorure de calcium.

TABLEAU n° 12

| % CaCl <sub>2</sub> | 4 j  | 7 j  | 28 j | 60 j | 90 j |
|---------------------|------|------|------|------|------|
| 1                   | 1,77 | 1,18 | 1,15 | 1,10 | 1,14 |
| 2                   | 2,45 | 1,43 | 1,24 | 1,27 | 1,23 |
| 5                   | 2,78 | 1,79 | 1,60 | 1,68 | 1,68 |

Il semble donc qu'après les sept premiers jours d'hydratation les coefficients se stabilisent et, si l'on excepte les éprouvettes additionnées de 5% de chlorure, l'augmentation du retrait ne semble pas atteindre 30%. Quoiqu'il en soit, l'ensemble des échantillons chlorurés ne satisfait pas aux conditions du Cahier des Charges de la SNCF; ceci pour donner un ordre de grandeur.

413) Retrait à l'air à 80 % d'humidité relative. Résultats expérimentaux :

Seul le degré hygrométrique a changé par rapport au paragraphe précédent. Ce mode de conservation est le même que celui choisi pour les éprouvettes destinées aux essais mécaniques.

Les valeurs obtenues sont données dans le tableau n° 13.

TABLEAU n° 13

RETRAIT RELATIF  $\frac{\Delta l}{l} \times 10^6$ , HR : 80 %

| % CaCl <sub>2</sub> | 3 j  | 7 j | 27 j | 41 j | 60 j | 90 j |
|---------------------|------|-----|------|------|------|------|
| 0                   | - 45 | 36  | 229  | 347  | 301  | 359  |
| 1                   | 0    | 52  | 314  | 489  | 492  | 490  |
| 2                   | 52   | 175 | 420  | 563  | 563  | 620  |
| 5                   | 125  | 221 | 541  | 692  | 701  | 718  |

Les courbes correspondantes sont données sur la figure 40. On remarque d'abord que les retraits sont bien plus faibles qu'à 56 % d'humidité relative (de l'ordre de 50 % à 2 et 3 mois), ce qui est évident le phénomène étant directement lié au degré hygrométrique de l'air ambiant. En outre on observe, comme précédemment, une stabilisation entre deux et trois mois.

Le rapport du retrait à i % de CaCl<sub>2</sub> sur le retrait correspondant à 0 % de CaCl<sub>2</sub> est le suivant : (tableau n° 14)

TABLEAU n° 14

| % CaCl <sub>2</sub> | 3 j | 7 j  | 27 j | 41 j | 60 j | 90 j |
|---------------------|-----|------|------|------|------|------|
| 1                   |     | 1,44 | 1,37 | 1,41 | 1,63 | 1,36 |
| 2                   |     | 3,36 | 1,83 | 1,62 | 1,87 | 1,72 |
| 5                   |     | 6,10 | 2,36 | 1,99 | 2,33 | 2,00 |

Nous n'avons pas mentionné les valeurs à 3 j à cause du léger gonflement observé pour 0 %.

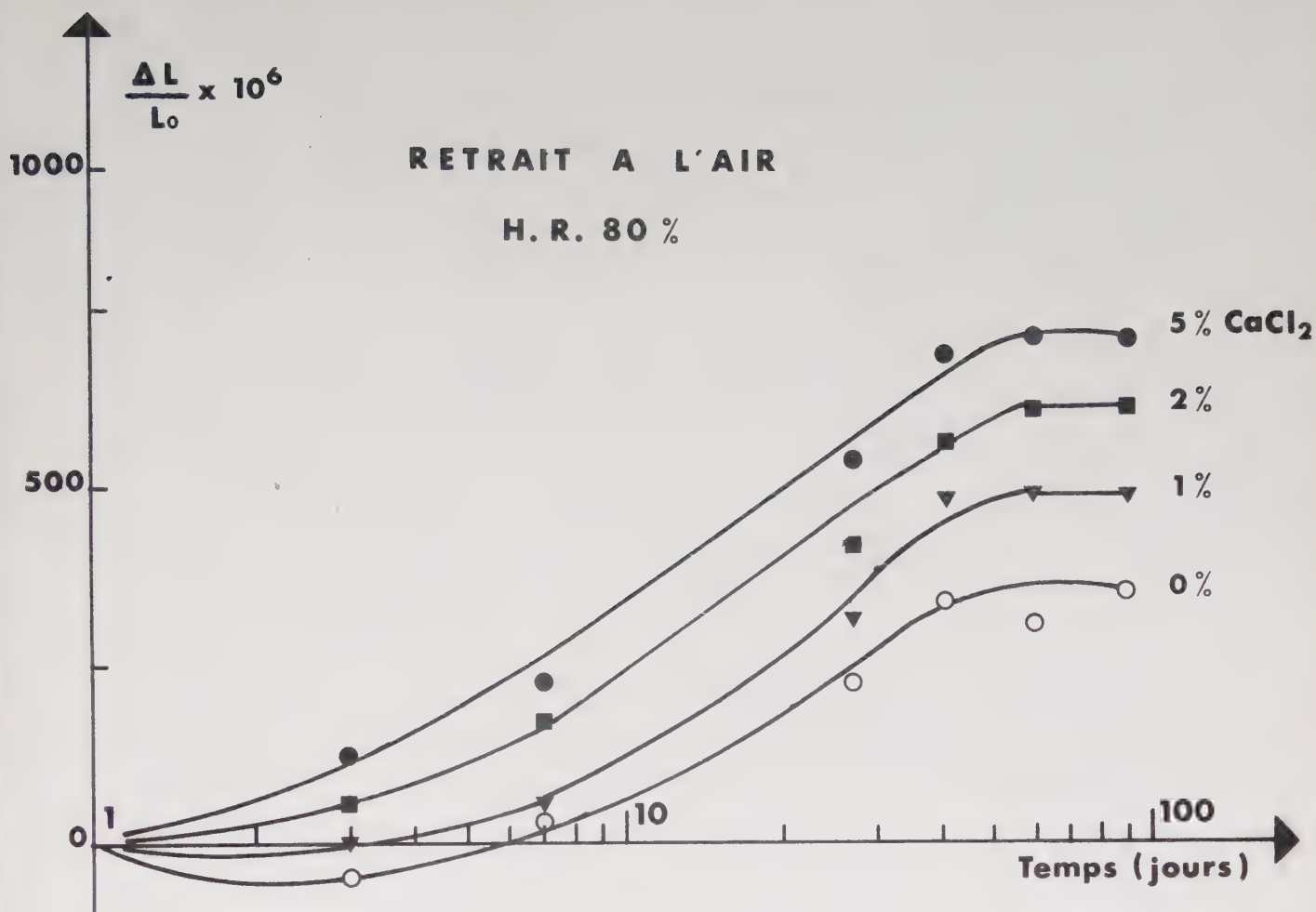


Fig. 40 - Retrait à l'air à 80 % d'humidité relative d'un mortier normal additionné ou non de chlorure de calcium.

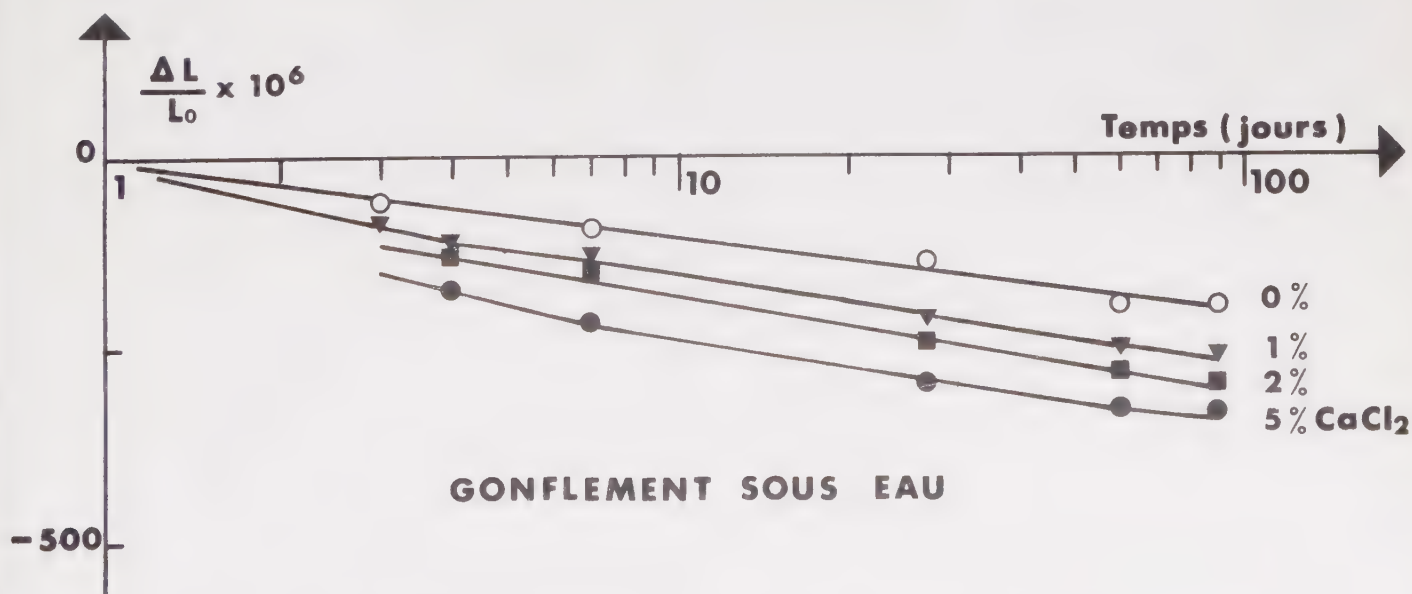


Fig. 41 - Gonflement sous eau d'un mortier normal additionné ou non de chlorure de calcium.

Notons, comme précédemment, l'accroissement très net du retrait en fonction de l'augmentation de la teneur en chlorure. Le retrait du mortier à 5% est le double de celui sans addition à 90 jours et passe par une valeur six fois plus grande à 7 jours.

414) Gonflement sous eau. Résultats expérimentaux :

Les résultats obtenus font l'objet du tableau n° 15.

TABLEAU n° 15

RETRAIT RELATIF  $\frac{\Delta l}{l} \times 10^6$

| % $\text{CaCl}_2$ | 3 j | 4 j | 7 j | 28 j | 60 j | 90 j |
|-------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| 0                 | 62  | -   | 93  | 125  | 195  | 187  |
| 1                 | 78  | 109 | 125 | 219  | 250  | 262  |
| 2                 |     | 133 | 140 | 250  | 282  | 297  |
| 5                 |     | 166 | 212 | 292  | 328  | 328  |

Les courbes correspondantes sont données figure 41 et le rapport du retrait à i% de  $\text{CaCl}_2$  sur le retrait correspondant à 0% est représenté dans le tableau n° 16

TABLEAU n° 16

| % $\text{CaCl}_2$ | 4 j  | 7 j  | 28 j | 60 j | 90 j |
|-------------------|------|------|------|------|------|
| 1                 | 1,60 | 1,35 | 1,75 | 1,28 | 1,43 |
| 2                 | 1,95 | 1,50 | 2,00 | 1,45 | 1,59 |
| 5                 | 2,44 | 2,28 | 2,33 | 1,68 | 1,75 |

415) Conclusions sur les déformations linéaires :

Le chlorure de calcium accroît très nettement aussi bien le gonflement sous eau que le retrait à l'air et ceci d'autant plus que son pourcentage est plus grand.

A partir des chiffres des tableaux n° 11 et 15 on peut faire pour chaque couple de valeurs correspondantes le rapport retrait sur gonflement. L'ensemble des résultats est compris entre 3 et 4. Le gonflement et le retrait sont donc directement proportionnels quel que soit soit le pourcentage de chlorure de calcium. DURIEZ (50) note que sans adjuvant ce coefficient est égal à 3.

Le retrait important constaté avec les éprouvettes contenant du chlorure de calcium s'explique par la présence même de ce produit. En effet,  $\text{CaCl}_2$  et l'eau forment des hydrates liquides et, sous l'influence du retrait dû à l'hydratation du ciment ces hydrates peuvent migrer vers l'extérieur de l'éprouvette réduisant ainsi le volume total de l'échantillon.

Des prélèvements effectués sur pâtes hydratées 4 jours et 7 jours montrent en effet que la concentration de chlorure à la périphérie de l'éprouvette est supérieure de 50 % à celle trouvée au centre même de l'échantillon. Ce phénomène de migration a vraisemblablement une incidence sur la possibilité de corrosion des armatures qui sont placées à la périphérie des sections de béton armé.

## 42) RESISTANCES MECANIQUES ET MODULES D'ELASTICITE :

### 421) Résistances mécaniques :

La résistance des mortiers ou des bétons qui est utilisée dans les calculs des ouvrages est la résistance à la compression; la résistance à la traction n'est pas prise en compte ce qui va généralement dans le sens de la sécurité.

Il faut bien se garder d'en tirer comme conséquence que seule compte la compression, en effet l'aptitude à la fissuration dépend des caractéristiques mécaniques à la traction.

Nous avons effectué des essais donnant les résistances à la compression et celles à la traction par flexion. Deux modes de conservation des éprouvettes ont été retenus après les premières vingt quatre heures.

- immersion dans l'eau
- conservation à l'air à 80% d'humidité relative

La température varie entre 18 et 20°C. Notons que d'après la formule de CAQUOT on a :

$$\frac{\text{Résistance à la traction pure}}{\text{Résistance à la traction par flexion}} = 0,6$$

DURIEZ (56) traite de l'action de  $\text{CaCl}_2$  sur les résistances mécaniques. Le maximum d'augmentation de résistance a lieu au début, ensuite l'augmentation passe par un minimum entre 1 et 3 mois d'âge puis croît de nouveau. DURIEZ cite également les essais effectués par le laboratoire de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées sur des bétons, les résultats à la compression sont les suivants (en  $\text{Kg/cm}^2$ ) : (tableau n° 17)

TABLEAU n° 17

RESISTANCES A LA COMPRESSION (Kg/cm<sup>2</sup>)

| % CaCl <sub>2</sub> | 5 ans | 10 ans |
|---------------------|-------|--------|
| 0                   | 350   | 404    |
| 2                   | 366   | 375    |
| 4                   | 333   | 287    |

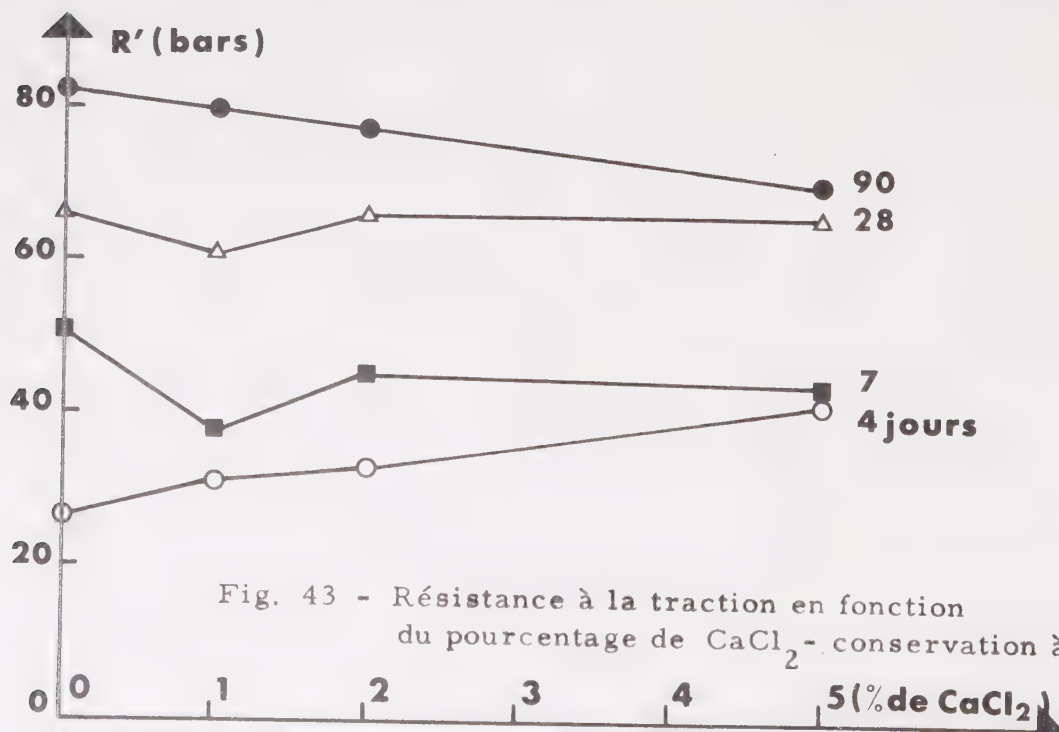
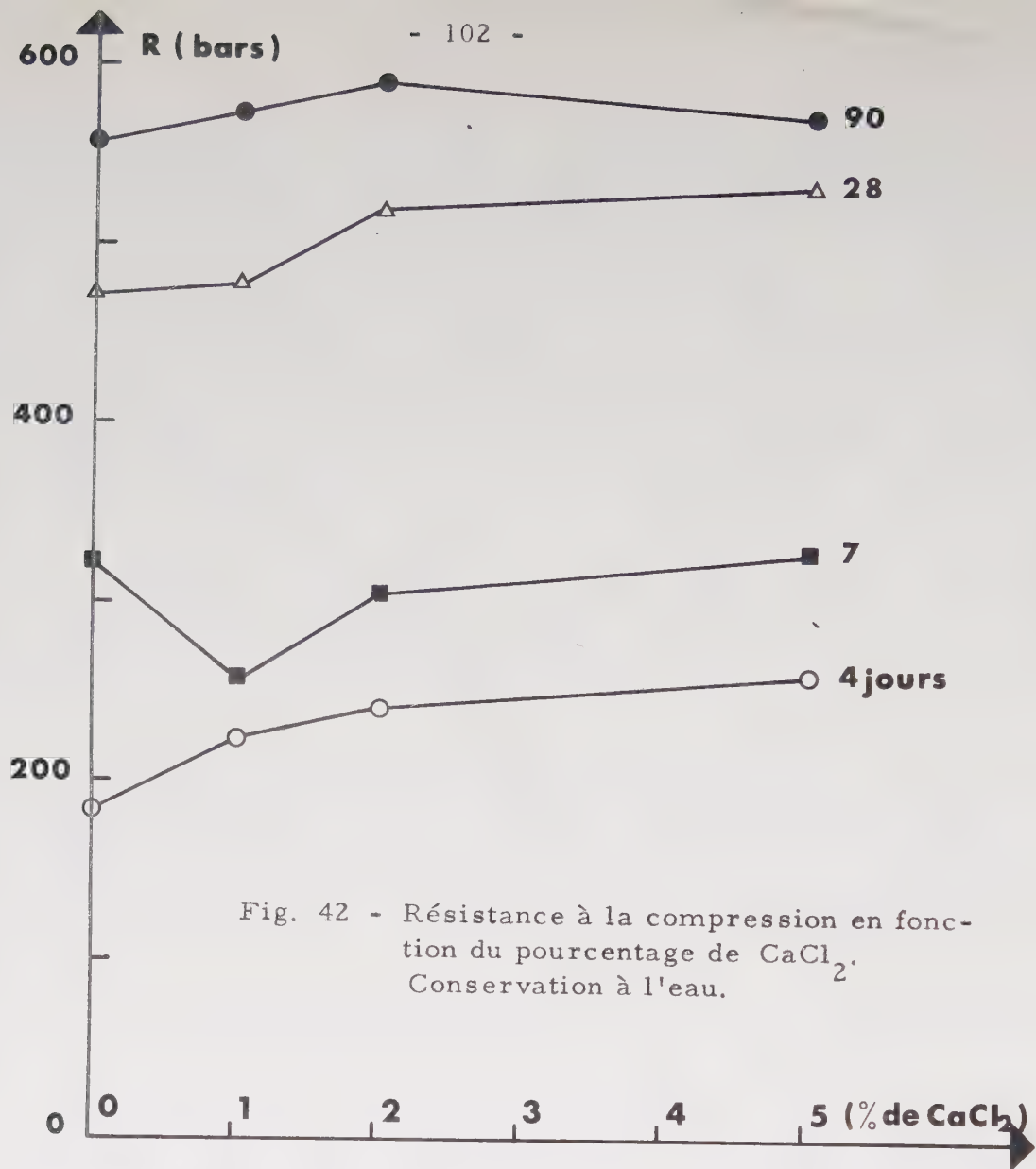
DURIEZ conclut que l'action du CaCl<sub>2</sub> à 2% augmente la résistance à la compression. En ce qui concerne les résistances à la traction il y a soit une chute de résistance en fonction du pourcentage de CaCl<sub>2</sub>, soit une action nulle.

a) Conservation à l'eau. Résultats expérimentaux

Les figures 42 et 43 donnent respectivement les résultats obtenus dans ce cas en compression et en traction par flexion. En compression à 4 jours, les résistances augmentent en fonction de l'addition en CaCl<sub>2</sub>; puis, le phénomène s'atténue progressivement. En traction, la même remarque s'applique pour les résultats à 4 jours; ensuite, non seulement la différence diminue en fonction du temps, mais à 90 jours la résistance à la traction est inversement proportionnelle à la teneur en chlorure de calcium.

Des deux séries de résultats ci-dessus on peut déduire deux courbes construites en examinant l'évolution du rapport :

$$\frac{\text{résistance avec } i\% \text{ de CaCl}_2}{\text{résistance avec } 0\% \text{ de CaCl}_2} \quad \text{en fonction du temps (fig. 44 et 45)}$$



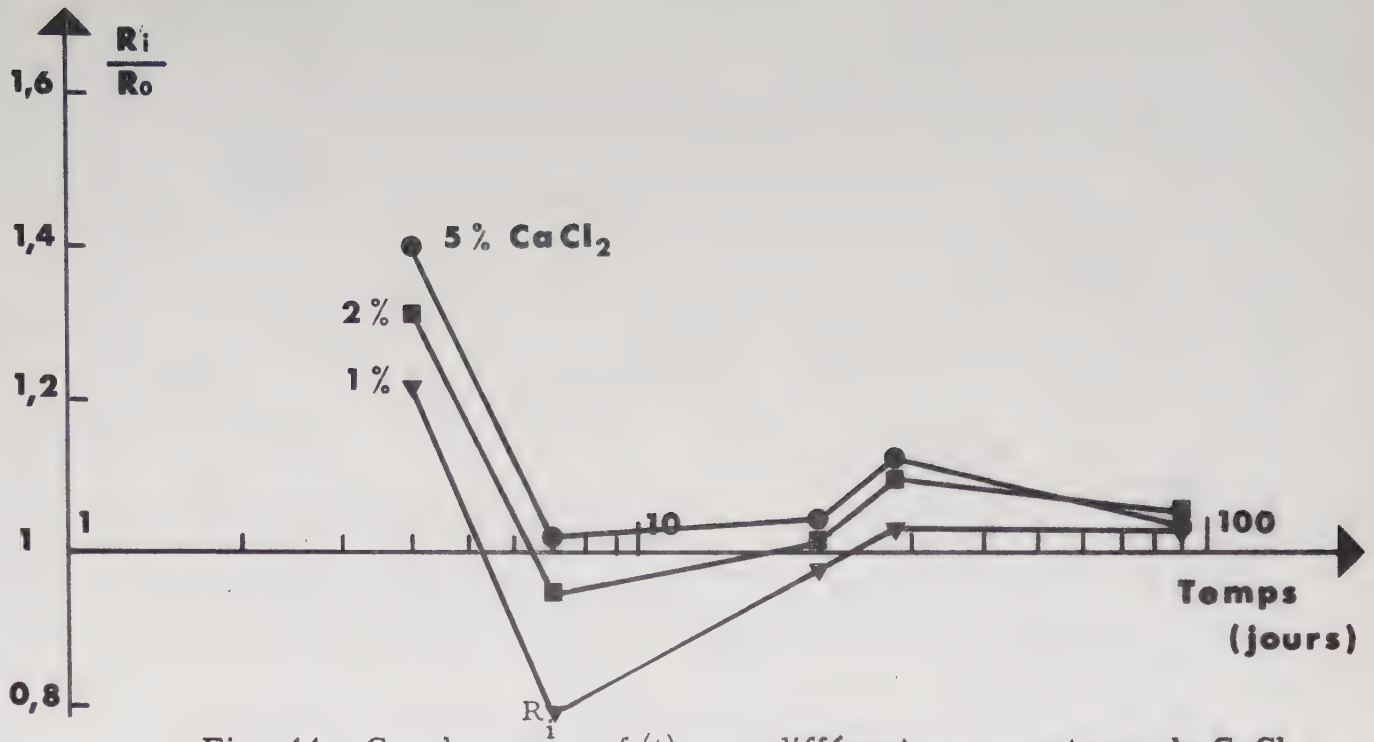


Fig. 44 - Courbes  $\frac{R_i}{R_o} = f(t)$  pour différents pourcentages de  $\text{CaCl}_2$

Compression - Conservation à l'eau

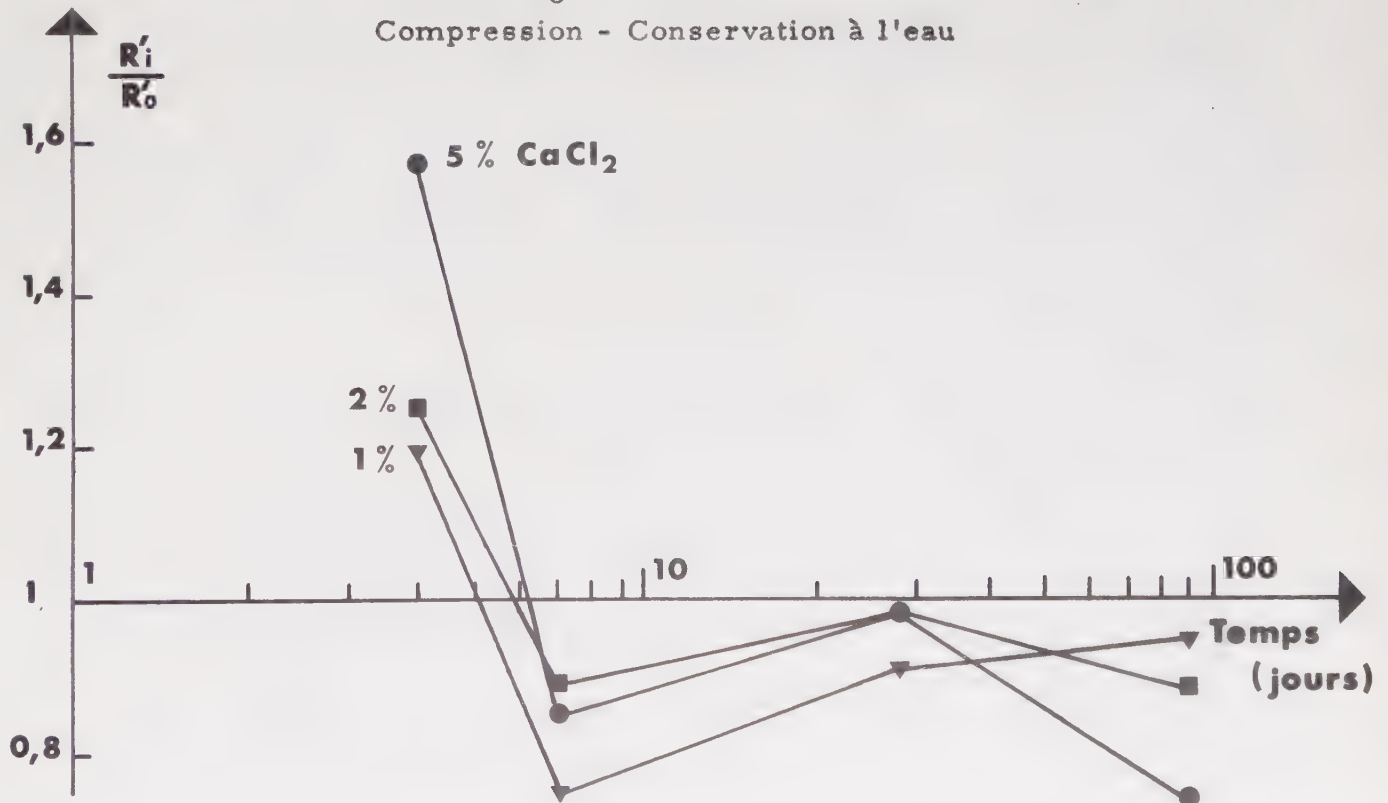


Fig. 45 - Courbes  $\frac{R'_i}{R'_o} = f(t)$  pour différents pourcentages de  $\text{CaCl}_2$

Traction - Conservation à l'eau.

Nous voyons que dans ce cas de conservation, à 4 jours, le gain de résistance du béton chloruré est le suivant :

|                  |   |      |     |     |      |
|------------------|---|------|-----|-----|------|
| - en compression | : | pour | 5 % | --- | 40 % |
|                  |   | "    | 2 % | --- | 35 % |
|                  |   | "    | 1 % | --- | 22 % |
| - en traction    | : | pour | 5 % | --- | 58 % |
|                  |   | "    | 2 % | --- | 26 % |
|                  |   | "    | 1 % | --- | 20 % |

Après 4 jours on n'observe plus de gain sensible. La perte en traction atteint :

|   |     |     |      |
|---|-----|-----|------|
| " | 2 % | --- | 12 % |
| " | 1 % | --- | 5 %  |

b) Conservation à l'air (H.R. - 80%). Résultats expérimentaux

Les courbes (46) et (47) donnent respectivement la résistance à la compression et celle à la traction pour des temps d'hydratation déterminés en fonction du pourcentage de  $\text{CaCl}_2$ . Comme précédemment on a construit l'évolution des rapports :

$$\frac{R_i}{R_o} = f(t) \quad \text{et} \quad \frac{R'_i}{R'_o} = f(t) \quad (\text{fig. 48 et 49})$$

Dans les premiers jours d'hydratation l'augmentation de résistance due à l'addition de chlorure est très nette; ainsi, à un jour par exemple, on a un gain par rapport au mortier de référence qui est :

|                  |   |      |     |     |      |
|------------------|---|------|-----|-----|------|
| - en compression | : | pour | 5 % | --- | 55 % |
|                  |   | "    | 2 % | --- | 32 % |
|                  |   | "    | 1 % | --- | 11 % |
| - en traction    | : | pour | 5 % | --- | 48 % |
|                  |   | "    | 2 % | --- | 31 % |
|                  |   | "    | 1 % | --- | 14 % |

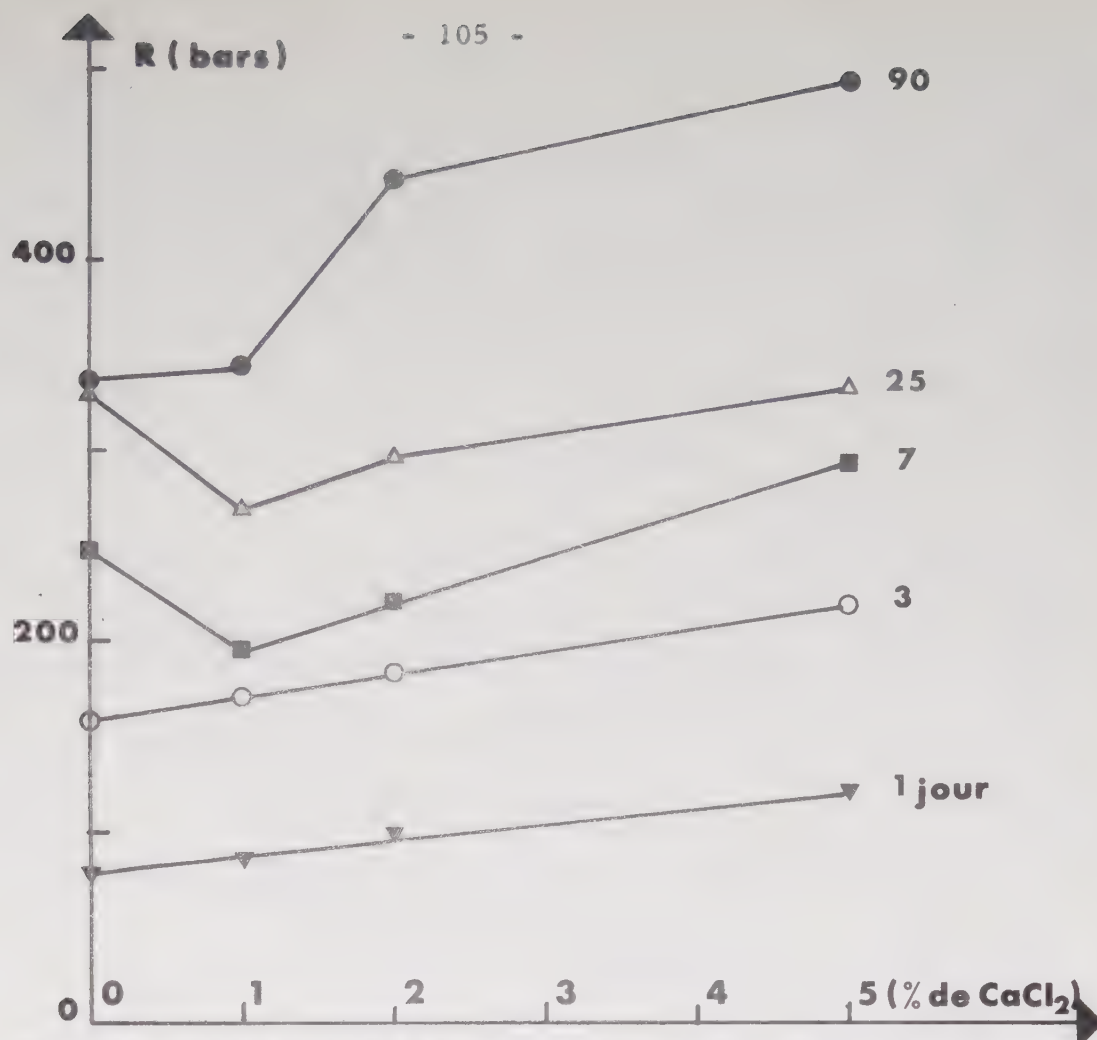


Fig. 46 - Résistance à la compression en fonction du pourcentage de  $\text{CaCl}_2$ . Conservation à l'air.

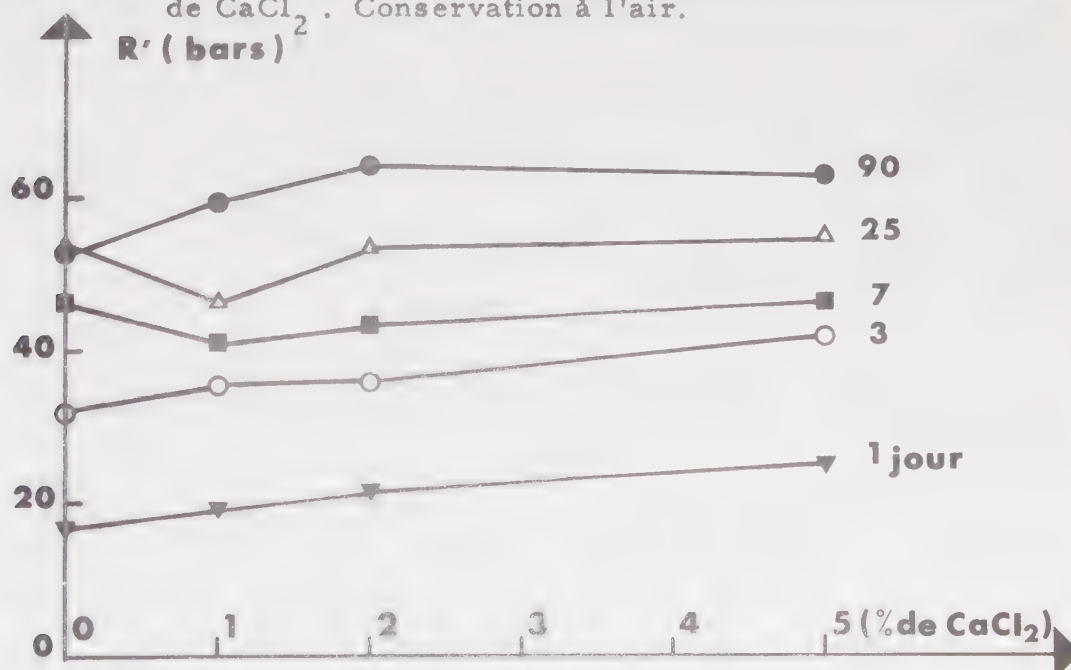


Fig. 47 - Résistance à la traction en fonction du pourcentage de  $\text{CaCl}_2$ . Conservation à l'air.

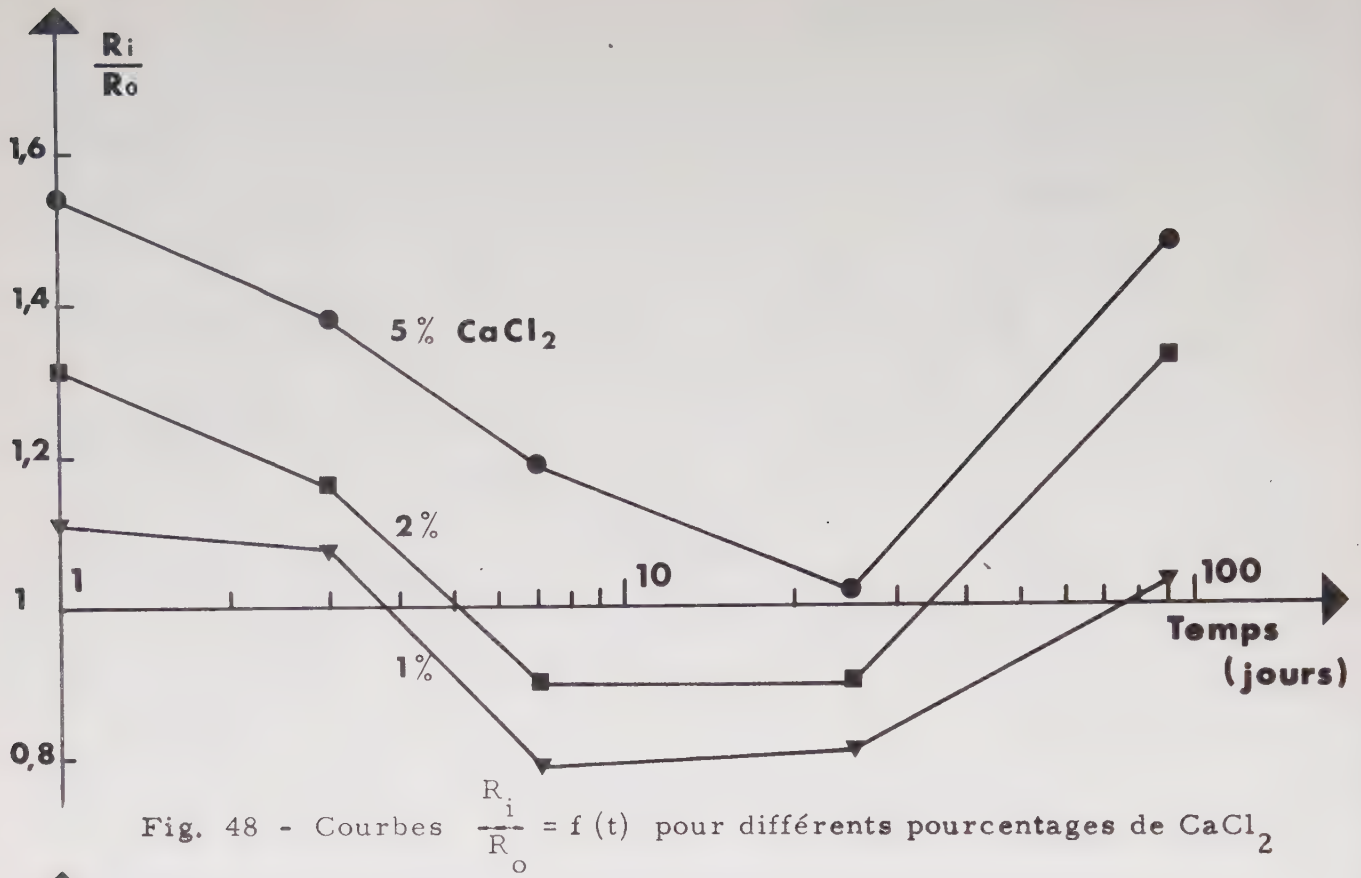


Fig. 48 - Courbes  $\frac{R_i}{R_o} = f(t)$  pour différents pourcentages de  $\text{CaCl}_2$   
Compression - Conservation à l'air.

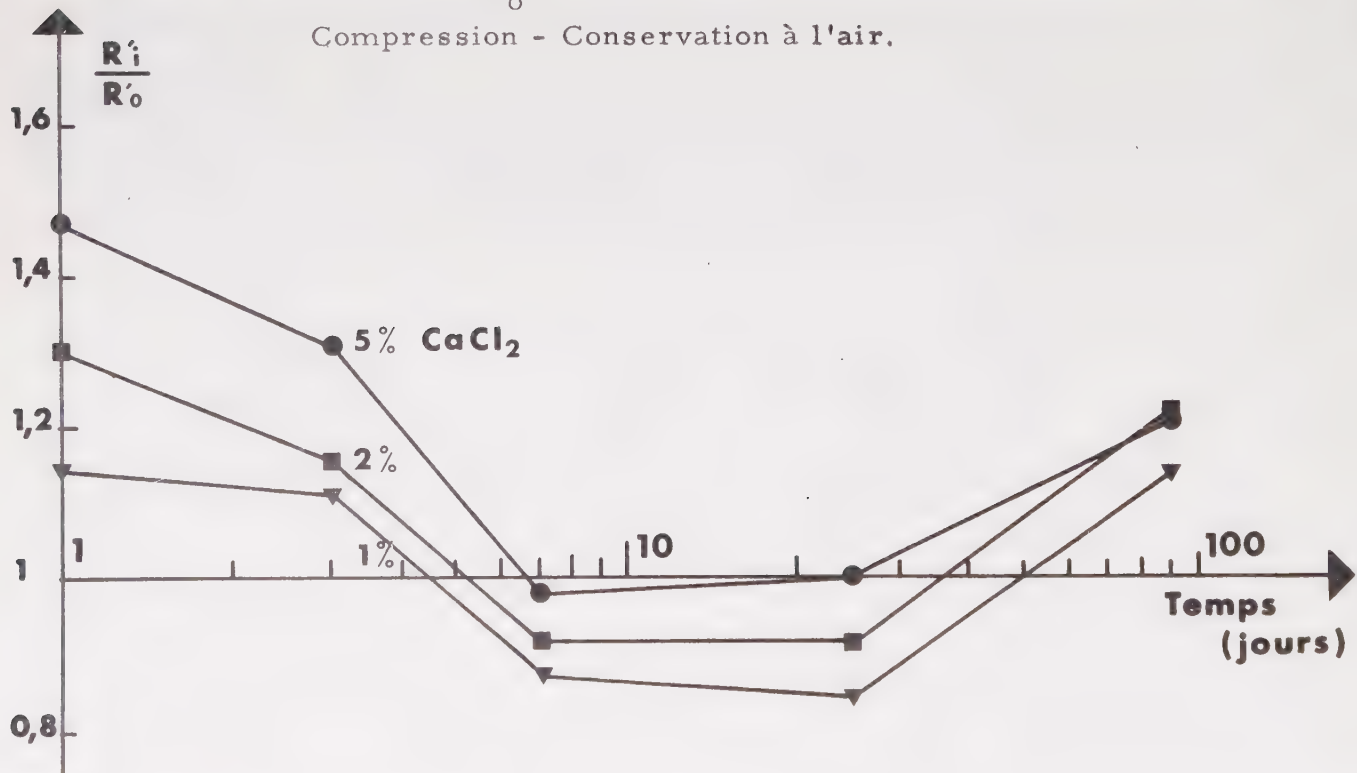


Fig. 49 - Courbes  $\frac{R_i}{R_o} = f(t)$  pour différentes concentrations de  $\text{CaCl}_2$   
Traction - Conservation à l'air.

Les courbes passent ensuite par un minimum entre 10 jours et un mois et redonnent des résistances supérieures à celles du mortier sans chlorure à 90 jours.

c) Conclusions :

De l'examen de ces différents résultats il résulte :

- que l'addition de 1 % de chlorure de calcium conduit à des gains de résistances peu importants au départ et qu'elle entraîne en général une perte par rapport au mortier sans chlorure.
- que les gains obtenus en passant de 2 % à 5 % sont, après les premiers jours, sensiblement voisins.

422) Modules d'élasticité :

Ils ont été mesurés pour des éprouvettes de mortier 7 x 7 x 28 cm ayant respectivement 0, 1, 2 et 5 % de chlorure de calcium, conservées sous eau ou à l'air à 56% d'humidité relative.

Comme nous l'avons vu au paragraphe 252, nous mesurons des déformations et nous calculons la contrainte correspondante :

$$R' = \frac{M.v}{I}$$

Remarquons, qu'en toute rigueur, l'appareil ne donne pas une flexion simple mais une flexion composée. On peut néanmoins considérer, compte tenu de la valeur relativement faible de l'effort normal appliqué que l'on a un déplacement très faible de la fibre neutre et que la formule s'applique.

Les résultats obtenus pour les éprouvettes conservées dans l'eau sont donnés tableau n° 18. Les modules sont indiqués en bars.

TABLEAU n° 18

mortier

MODULES D'ELASTICITE (en bars) conservation à l'eau

| % $\text{CaCl}_2$ | 7 jours            | 28 jours           | 90 jours           |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0                 | $2,26 \times 10^5$ | $2,96 \times 10^5$ | $3,21 \times 10^5$ |
| 1                 | $1,96 \times 10^5$ | $3,05 \times 10^5$ | $3,40 \times 10^5$ |
| 2                 | $2,24 \times 10^5$ | $2,78 \times 10^5$ | $3,18 \times 10^5$ |
| 5                 | $2,53 \times 10^5$ | $3,01 \times 10^5$ | $3,08 \times 10^5$ |

Les modules d'élasticité des éprouvettes conservées à l'air figurent au tableau n° 19

TABLEAU n° 19

mortier

MODULES D'ELASTICITE (en bars) conservation à l'air

| % $\text{CaCl}_2$ | 7 jours            | 28 jours           | 90 jours           |
|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| 0                 | $2,25 \times 10^5$ | $2,43 \times 10^5$ | $2,53 \times 10^5$ |
| 1                 | $2,23 \times 10^5$ | $2,47 \times 10^5$ | $2,30 \times 10^5$ |
| 2                 | $2,03 \times 10^5$ | $2,22 \times 10^5$ | $2,02 \times 10^5$ |
| 5                 | $2,05 \times 10^5$ | $2,32 \times 10^5$ | $2,18 \times 10^5$ |

L'examen de ces tableaux appelle les remarques suivantes :

- la progression des modules dans le temps est anormalement faible dans le cas de la conservation à l'air. Cela est dû à la conservation

des éprouvettes qui s'est effectuée à un degré hygrométrique faible (56%) ayant entraîné une perte d'eau dans les échantillons et freinant de ce fait l'hydratation.

- pour ce cas il faut noter également que l'addition de chlorure est préjudiciable, la différence pouvant atteindre 25%.
- les modules d'élasticité sont pratiquement les mêmes pour 0% et 1% d'une part et 2% et 5% d'autre part.
- en ce qui concerne les mortiers conservés sous eau remarquons la progression des modules dans le temps et l'influence faible, souvent défavorable, de  $\text{CaCl}_2$ .

Dans le cas des éprouvettes conservées à l'air nous disposons d'une autre série de résultats concernant des échantillons de 150 jours. Après le relevé des déformations dans la phase élastique, les micromètre-sureurs sont démontés et l'on va jusqu'à la rupture. Le tableau n° 20 résume les résultats obtenus

TABLEAU n° 20

| % $\text{CaCl}_2$ | Modules E<br>(bars) | Résistances<br>(bars) |
|-------------------|---------------------|-----------------------|
| 0                 | $2,37 \times 10^5$  | 45,2                  |
| 1                 | $2,23 \times 10^5$  | 43,2                  |
| 2                 | $2,00 \times 10^5$  | 41,1                  |
| 5                 | $1,78 \times 10^5$  | 38,5                  |

Les résistances obtenues sont des résistances en traction par flexion. Nous constatons que le chlorure de calcium est défavorable au module d'élasticité comme à la résistance à la traction. Nous pouvons également déduire la courbe donnant le module d'élasticité en fonction de la contrainte de rupture dans ce cas là (figure 50). Nous obtenons une droite, il semble donc qu'il existe une relation simple entre le module d'élasticité et la contrainte de rupture en traction et ce, quel que soit le pourcentage de chlorure.

#### 43) TENUE AU GEL

##### 431) Action du gel sur le béton (57) (58) (8) :

L'action exercée par le gel dépend de l'état du béton :

- a) Lorsque le gel intervient peu de temps après le gâchage, lorsque la prise n'est pas encore commencée, l'expansion due à la transformation de l'eau en glace (formation de lentilles) n'est pas dangereuse. Elle intéresse une masse sans cohésion. Lors du dégel, une vibration redonne au béton sa compacité initiale et les résistances finales sont inchangées.
- b) Lorsque le gel intervient au moment de la prise alors que le béton présente déjà une certaine cohésion mais de faibles résistances, la structure est en partie détruite irréversiblement. Il y a formation d'aiguilles de glace qui en fondant laissent au cours du dégel leur empreinte en "pattes d'oie" dont un exemple est donné figure 51. La tenue mécanique finale est très affaiblie.
- c) Effet du gel après la prise : les vides jouent le rôle de vase d'expansion ce qui permet au béton gelé d'absorber au sein même de sa structure la surpression due à la congélation de l'eau excédentaire. Une partie de l'eau, partiellement adsorbée sur les silicates hydratés sous l'effet de la pression hydrostatique, conduit non plus à la formation d'aiguilles

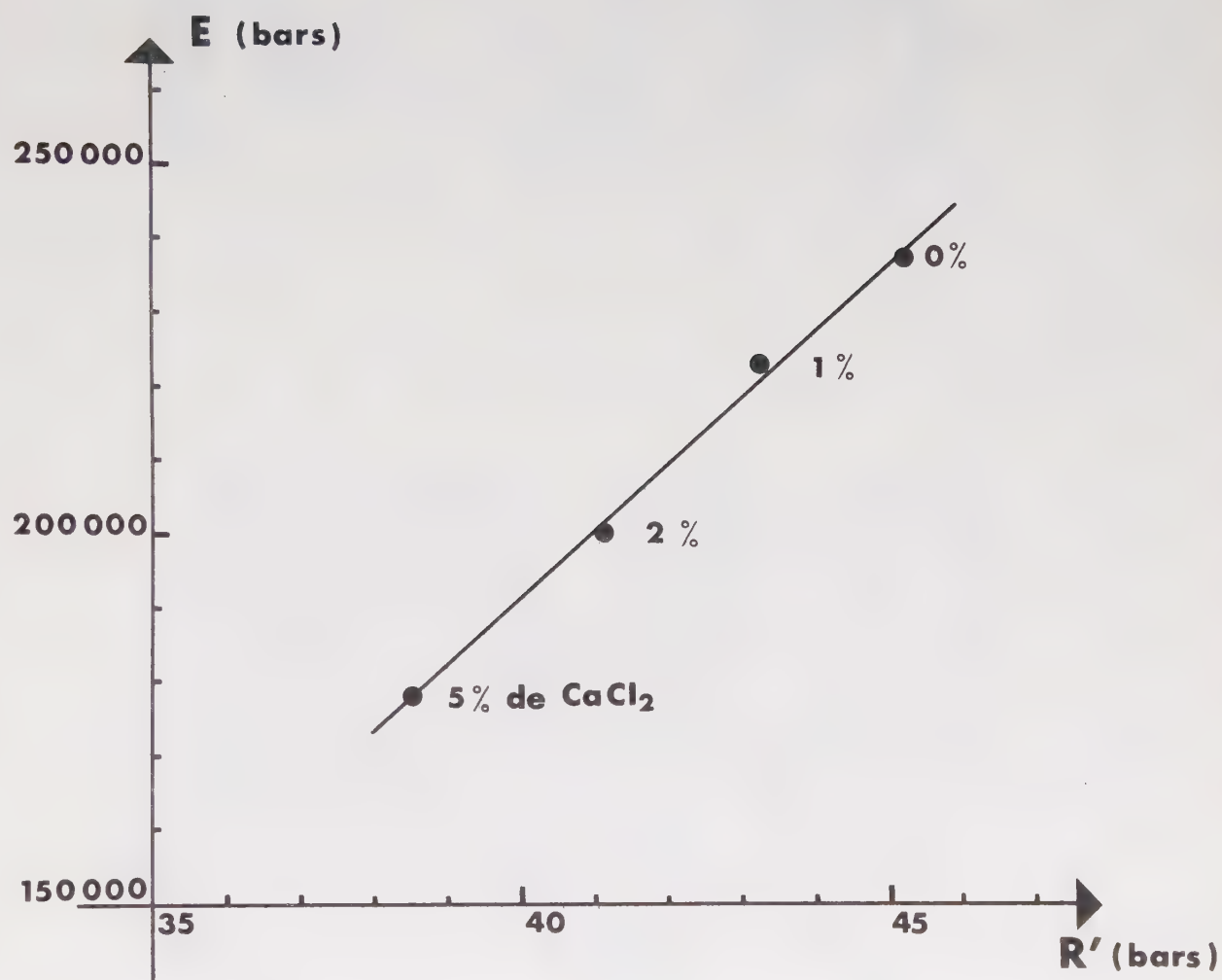


Fig. 50 - Evolution du module d'élasticité en fonction de la résistance à la traction.

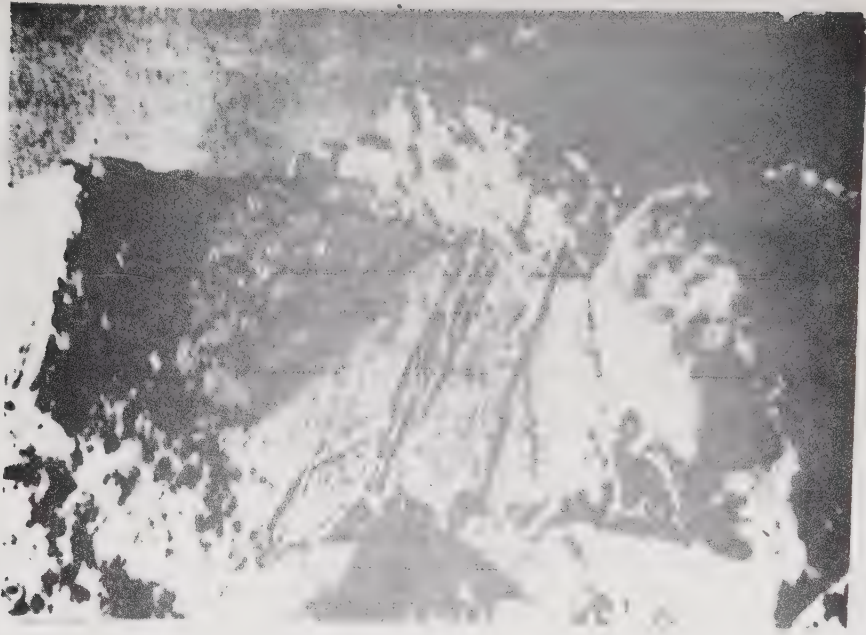


Fig. 51 - "pat" (ice) on ice



Fig. 52 - "pat" (ice) on ice

mais à l'apparition d'ensembles de cristaux de glace créant des pressions considérables sur les éléments de ciment déjà hydratés et rigides. Ces éléments cèdent dès que l'excès de pression interne dépasse la limite de traction. Il y a apparition de fissures franches.

- d) Si le gel intervient après le durcissement, le béton pourra d'autant mieux le supporter qu'il sera plus résistant. En général il suffit qu'il atteigne une résistance de l'ordre de 30 bars en compression.

#### 432) Possibilités d'amélioration de la tenue au gel

- a) En comparant les vitesses d'hydratation des constituants et la résistance mécanique de leurs hydrates, on s'aperçoit qu'il est difficile de prévoir une composition adéquate pour le ciment. En effet  $\overline{C}_3\overline{A}$  et  $\overline{C}_4\overline{AF}$  s'hydratent les plus rapidement mais conduisent à des résistances médiocres.
- b) Une possibilité d'action sur le gel peut être de jouer sur la porosité. Les pores du béton sont de dimensions très variées ; c'est l'eau contenue dans les pores de plus grandes dimensions qui gèle la première : KUBELKA (59) a montré en effet que l'abaissement du point de congélation était inversement proportionnel au rayon de pore. Cette eau se transforme en glace avec une augmentation de volume de 9 % ; lorsque le gel se manifeste, la glace formée fait migrer vers les capillaires plus petits l'eau non gelée. Il y a transport d'eau sous pression (théorie de POWERS (60) ).
- c) Le rapport e/c chimique serait de l'ordre de 0,30 mais la mise en oeuvre exige un rapport voisin de 0,40 - 0,50
- d) La vitesse d'hydratation est ralentie par abaissement de température à 0°C. L'addition de sels ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$  ...) abaisse le point de congé-

lation de l'eau de  $1^{\circ}\text{C}$  environ par % de  $\text{CaCl}_2$ . Au fur et à mesure que la glace se forme aux dépens de la solution saline, celle-ci se concentre et le point de congélation dans la phase liquide restante diminue.

#### 433) Résultats expérimentaux

Les essais portent sur des bétons de ciment Portland artificiel dont la préparation a fait l'objet du paragraphe 27.

L'hydratation du CPA conduit à la formation d'hydroxyde de calcium en grande quantité, ce corps est plus soluble à froid qu'à chaud. Au cours du gel apparaît donc une solution saturée de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Au cours du dégel, cette solution se trouve en sursaturation et la chaux hydratée précipite sous forme de matière molle non adhérente capable de détruire la cohésion granulats-liant. Après rupture, comme le montre la figure 52, on voit les granulats "déchaussés".

##### a) Congélation de 3 jours à $-5^{\circ}\text{C}$ une heure après mise en oeuvre :

Les essais de résistance en compression sont effectués 7 jours après sortie de l'armoire réfrigérante. Des cubes témoins conservés à  $20^{\circ}\text{C}$  sont également soumis à la rupture.

Le tableau n°21 donne les moyennes des résultats obtenus (en bars).

TABLEAU N° 21

Résistance à la compression, conservation à  $20^{\circ}\text{C}$  et  $-5^{\circ}\text{C}$

| % $\text{CaCl}_2$ | Résistances (bars)<br>Conservation à $20^{\circ}\text{C}$ | Résistances (bars)<br>Conservation à $-5^{\circ}\text{C}$ |
|-------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| 0                 | 225                                                       | 105                                                       |
| 1                 | 230                                                       | 110                                                       |
| 2                 | 250                                                       | 205                                                       |
| 5                 | 235                                                       | 360                                                       |

Les résistances les plus importantes sont obtenues pour 5 %, elles sont dans ce cas nettement supérieures au béton non soumis au gel. Avec 2 % on obtient 82 % de la résistance du béton témoin. Les résultats avec 1 % et 0 % ne diffèrent pas sensiblement ; les résistances après gel sont dans ce cas de l'ordre de 45 % de celles du témoin ce qui traduit une diminution considérable des qualités mécaniques.

On peut expliquer la différence importante qui existe entre les propriétés des bétons additionnés de 2 et 5 %. Celui à 5 % continue à durcir dans la chambre froide comme le montre la courbe d'enregistrement de la température à l'intérieur des cubes (figure 53). On n'observe aucun palier correspondant au changement d'état de l'eau. Par contre l'hydratation du béton à 2 % est manifestement stoppée comme le montre la présence de "pattes d'oie". Les performances mécaniques obtenues avec 0 et 1 % sont, a fortiori, médiocres.

Le fait que le béton à 5 % soumis au gel possède des résistances supérieures au témoin conservé à 20°C peut s'expliquer. On a en effet établi (15) (61) que le silicate tricalcique donne à 5°C des cristaux de silicates hydratés en longues fibres alors qu'à 20°C, ces cristaux sont notablement plus petits. Comme les fibres allongées forment des réseaux plus serrés, elles doivent conduire à des résistances plus élevées.

b) Congélation de 2,5 jours à - 20°C une heure après mise en oeuvre

Les essais sont effectués comme dans les expériences précédentes.

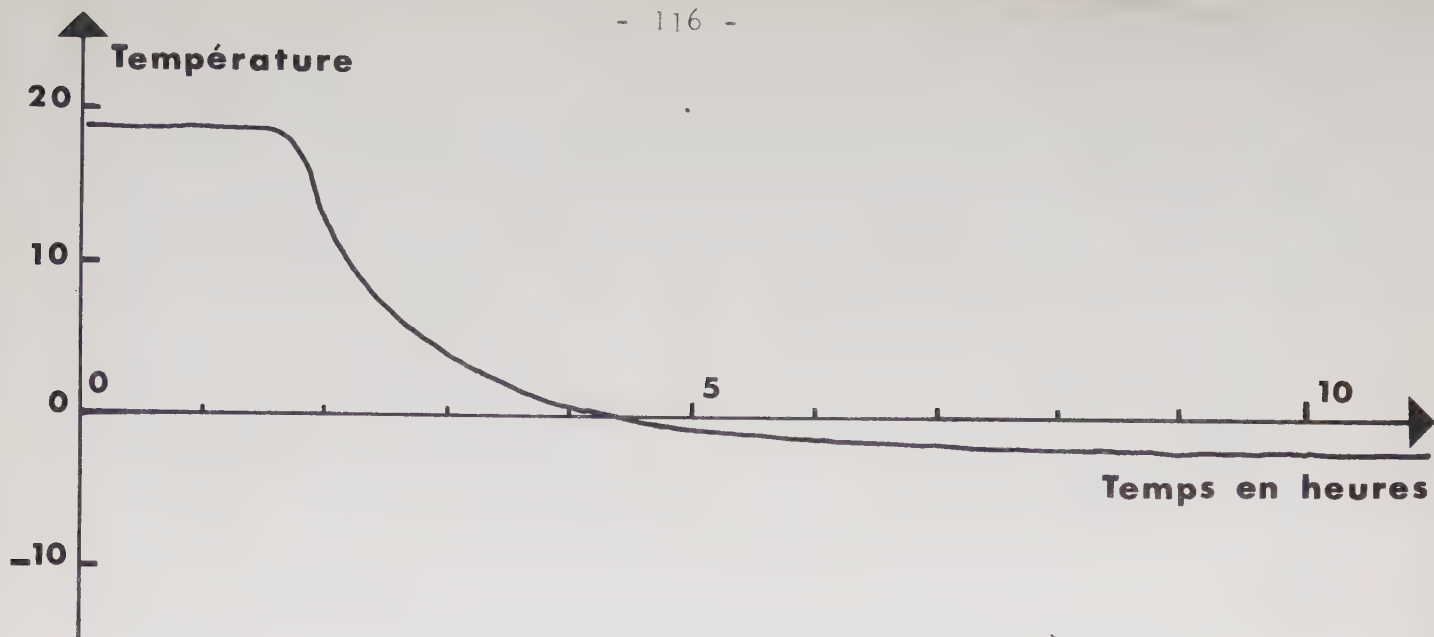


Fig. 53 - Température au sein d'un béton à 5 % de  $\text{CaCl}_2$ . Température extérieure - 5°C.

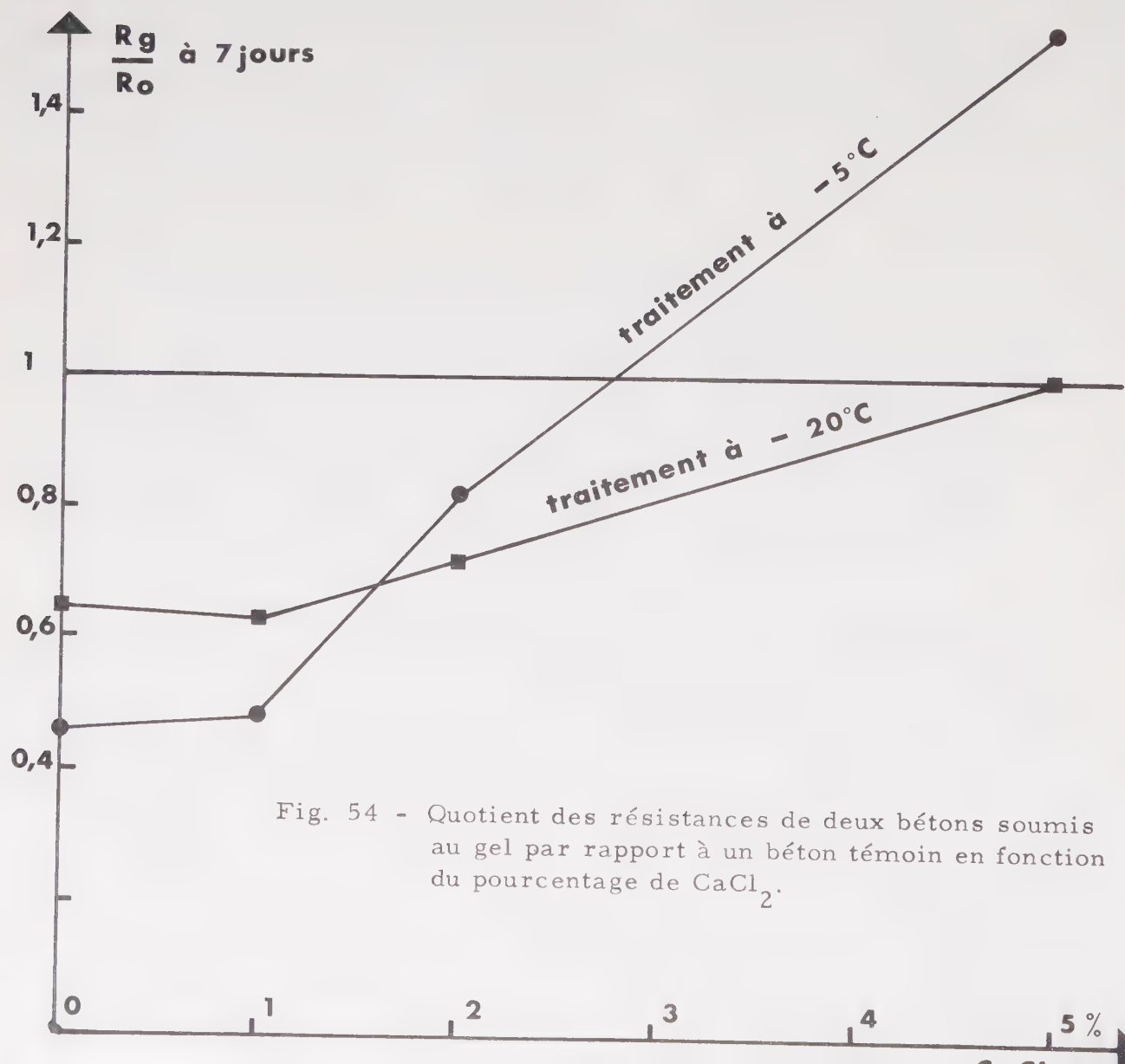


Fig. 54 - Quotient des résistances de deux bétons soumis au gel par rapport à un béton témoin en fonction du pourcentage de  $\text{CaCl}_2$ .

TABLEAU N° 22

Résistances à la compression ; conservation à - 20°C

| % CaCl <sub>2</sub> | Résistances (bars)<br>Conservation à - 20°C |
|---------------------|---------------------------------------------|
| 0                   | 145                                         |
| 1                   | 145                                         |
| 2                   | 180                                         |
| 5                   | 240                                         |

Avec 5 % de CaCl<sub>2</sub> , on obtient un résultat identique à celui du béton non gelé. Les résultats pour 0 et 1 % sont identiques.

A partir de ces données, on peut comparer le comportement au gel dans les deux cas étudiés en construisant les courbes  $\frac{R_g}{R_o} = f$  (% CaCl<sub>2</sub>).

R<sub>g</sub> et R<sub>o</sub> étant respectivement les résistances à 7 jours des bétons soumis au gel ou conservés dans les conditions normales (figure 54).

Les résistances obtenues pour 0 et 1 % dans le cas de - 20°C sont supérieures à celles obtenues à - 5°C, ce qui peut s'expliquer par les alternances de gel-dégel qui ne se produisent que dans le second cas (figure 55).

### CONCLUSION

Dans le cas d'une congélation à - 5°C, il est nécessaire, d'après la courbe 54, de faire une addition de CaCl<sub>2</sub> voisine de 3 % pour ob-

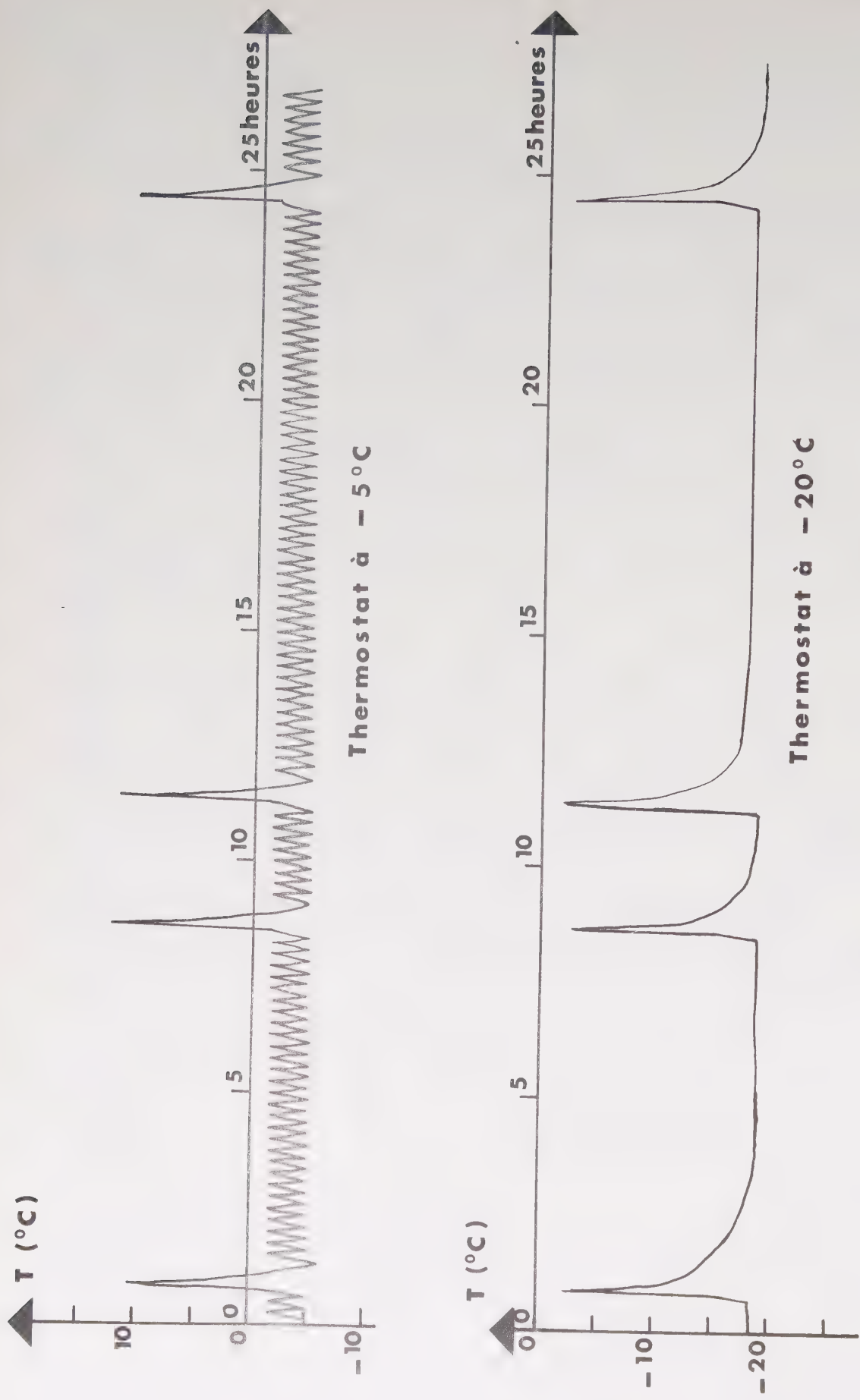


Fig. 55 - Températures à l'intérieur de l'armoire réfrigérante.

tenir des résistances mécaniques identiques à celles d'un béton conservé dans les conditions normales. Dans le cas d'une congélation à  $- 20^{\circ}\text{C}$ , la proportion de  $\text{CaCl}_2$  nécessaire à l'obtention des mêmes résultats est de 5 %.



## C H A P I T R E   V

### INFLUENCE DU CHLORURE DE CALCIUM SUR LA POSSIBILITE DE CORROSION DES ACIERS INCORPORES AU CIMENT

#### 51) CORROSION ELECTROCHIMIQUE

Les phénomènes de corrosion des métaux dans les milieux aqueux sont de nature électrochimique. Ils peuvent être déduits des diagrammes d'équilibre, établis en fonction du pH de la solution avec laquelle le métal est en contact, et en fonction du potentiel de ce métal mesuré par rapport à une électrode de référence (électrode à hydrogène ou à calomel saturé). (62, 65, 64)

POURBAIX (65) a montré que chacun de ces diagrammes peut être divisé en trois domaines correspondant respectivement :

- A une immunité du métal par formation d'un film d'hydrogène à l'interface métal-solution.
- A une passivation du métal qui peut se recouvrir d'oxydes ou de sels susceptibles de le protéger, dans certains cas, de la corrosion.
- A une corrosion.

Les frontières entre les différents domaines sont cependant assez imprécises. La figure 56 représente le diagramme de l'acier, rapporté par PETROCOKINO (66). Les zones de ce diagramme  $E_H = f(\text{pH})$  représentent "des possibilités, sinon des probabilités, pour que telle ou telle réaction ait lieu, et que tel ou tel pré-

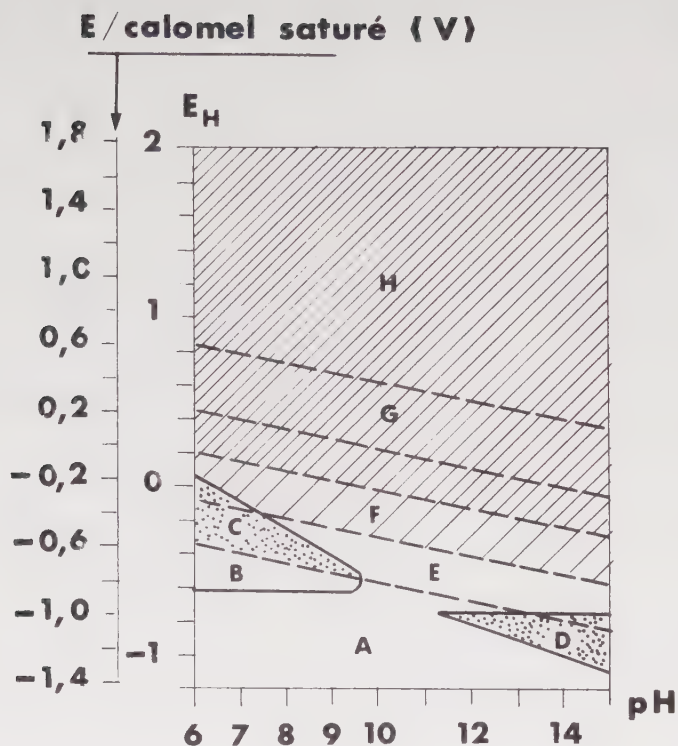


Fig. 56 - Diagramme  $E = f(\text{pH})$  pour le fer à 25°C - (suivant POURBAIX)

- Zones :
- A - immunité du fer (dégagement de l'hydrogène)
  - B - dissolution du fer sans rouille
  - C - corrosion du fer avec rouille
  - D - corrosion "caustique" (formation de ferrites)
  - E - Possibilité de rouille généralisée
  - F - Possibilité d'oxydation rapide (piques ou autoprotection)
  - G - Passivation probable
  - H - Le fer peut redevenir actif, mais en milieu très fortement oxydant.

cipité se forme".

Dans le cas du comportement de l'acier doux de construction, il nous a semblé nécessaire de suivre le phénomène dès la fin de gâchage. Nos mesures portent sur la pâte de ciment Portland artificiel CPA ( $e/c = 0,50$ ) et sur le mortier 1/3 correspondant.

Influence du contact assuré par la paroi poreuse entre la solution saturée de KCl et le ciment.

KLEINLOGEL (67) a abordé le problème de l'action des chlorures de sodium et de potassium sur le béton et les ciments. Les solutions de ces sels n'exercent qu'une action peu importante sur le béton et le mortier; Plus importante est l'action sur les armatures d'acier qui, dans le cas du béton perméable, rouillent abondamment, et tendent à s'écailer. La plupart des solutions de NaCl et de KCl qui se présentent dans la pratique (eau de mer, lessives de puits, saumures...) sont cependant souillées d'autres sels parmi lesquels en particulier le chlorure de magnésium et les sulfates. Ces sels exercent des actions fortement nocives. Dans notre cas, nous n'avons qu'une jonction constituée de KCl pur pour analyse. Il s'agit donc d'éviter une diffusion de ce sel vers les armatures au cours de l'hydratation du ciment. Pour cela nous plaçons les tiges d'acier à une distance suffisamment grande de la paroi poreuse, et nous maintenons une surpression juste suffisante pour assurer le contact KCl-ciment. D'après PETROCOKINO (66), la plupart des sels dangereux (éventuellement KCl dans notre cas) devraient être bloqués au cours de la prise sous forme de sulfo ou chloro-aluminates de chaux.

En fin de manipulation, nous avons effectué un dosage potentiométrique de chlore sur deux échantillons de ciment prélevés respectivement au niveau des deux extrémités des tiges d'acier. Nous constatons que dans les deux cas les quantités de chlore sont égales et n'excèdent pas 100 ppm.

#### Influence de l'élévation de température au cours de la prise.

Les différentes réactions chimiques qui ont lieu au cours de la prise sont très complexes et se traduisent par une élévation de la température (figure 57). La détermination précise du coefficient de température  $dE/dT$  est délicate. Si nous prenons comme valeur maximum  $dE/dT = + 4mV/d^{\circ}$  (68), il en résulte une variation maximum de + 60 mV pour le potentiel E. L'allure générale des courbes est légèrement modifiée entre quatre et vingt heures pour le ciment sans adjuvant. Mais l'évolution des armatures au cours du temps ne semble pas sensiblement affectée.

#### 52) RESULTATS DE LA PATE PURE ET DU MORTIER SANS ADJUVANT

Nous avons représenté sur la figure 58 les variations des potentiels des trois tiges d'acier au cours de la prise, ces potentiels étant mesurés par rapport à l'électrode à calomel. Etant donné l'allure des courbes obtenues, et le pH basique du ciment (11,5 - 12), nous pouvons comparer nos résultats aux données théoriques du diagramme de POURBAIX (figure 56). Nous constatons que, quel que soit son état initial (oxydé ou non), quand on le place dans la pâte de ciment Portland, l'acier évolue vers un état où la corrosion est exclue. Il est à noter, d'après l'allure des courbes obtenues, que si l'acier oxydé se trouvait au départ dans un état défavorable, il évo-

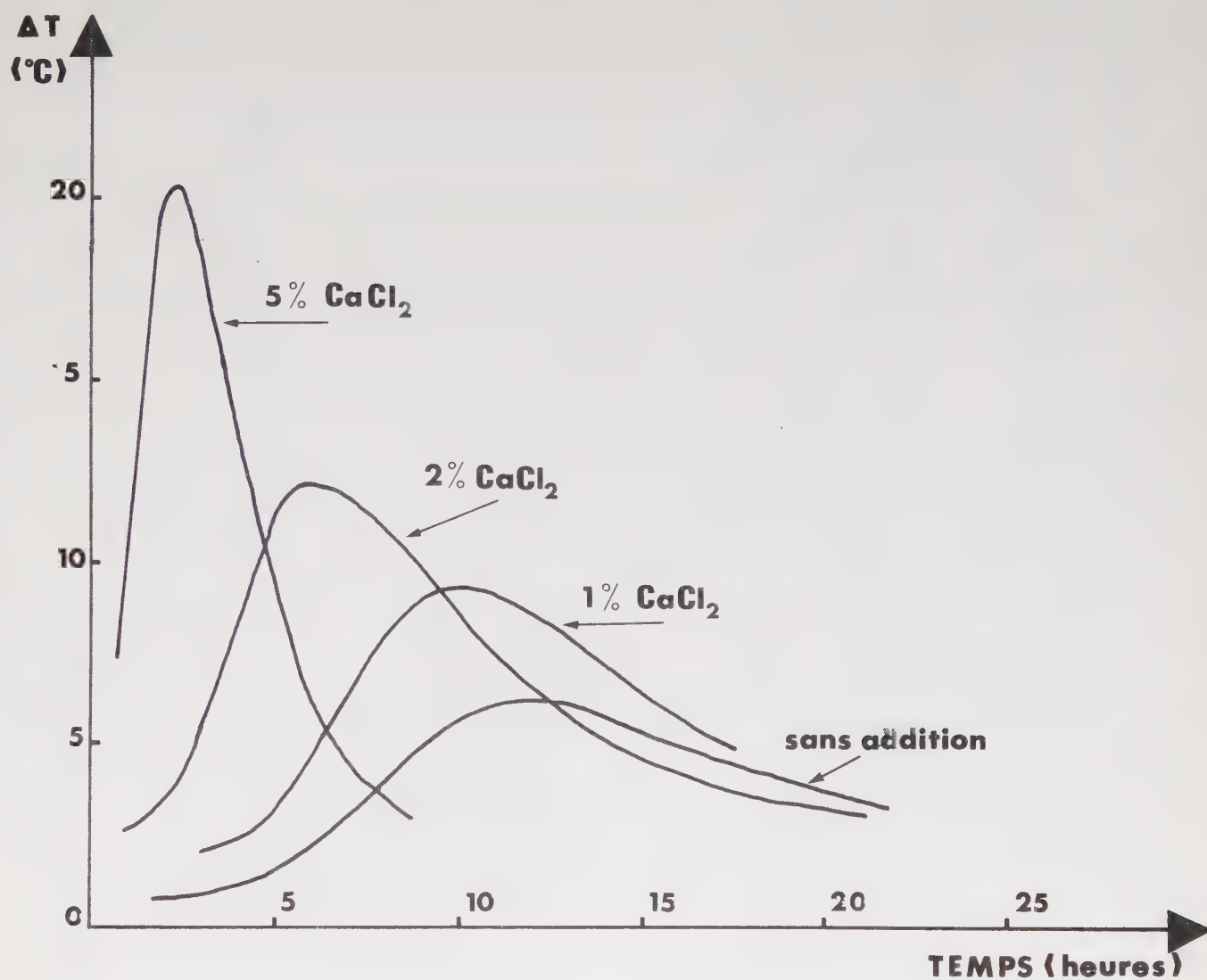


Fig. 57 - Exemple d'élévation de température pendant la prise du CPA additionné ou non de  $\text{CaCl}_2$

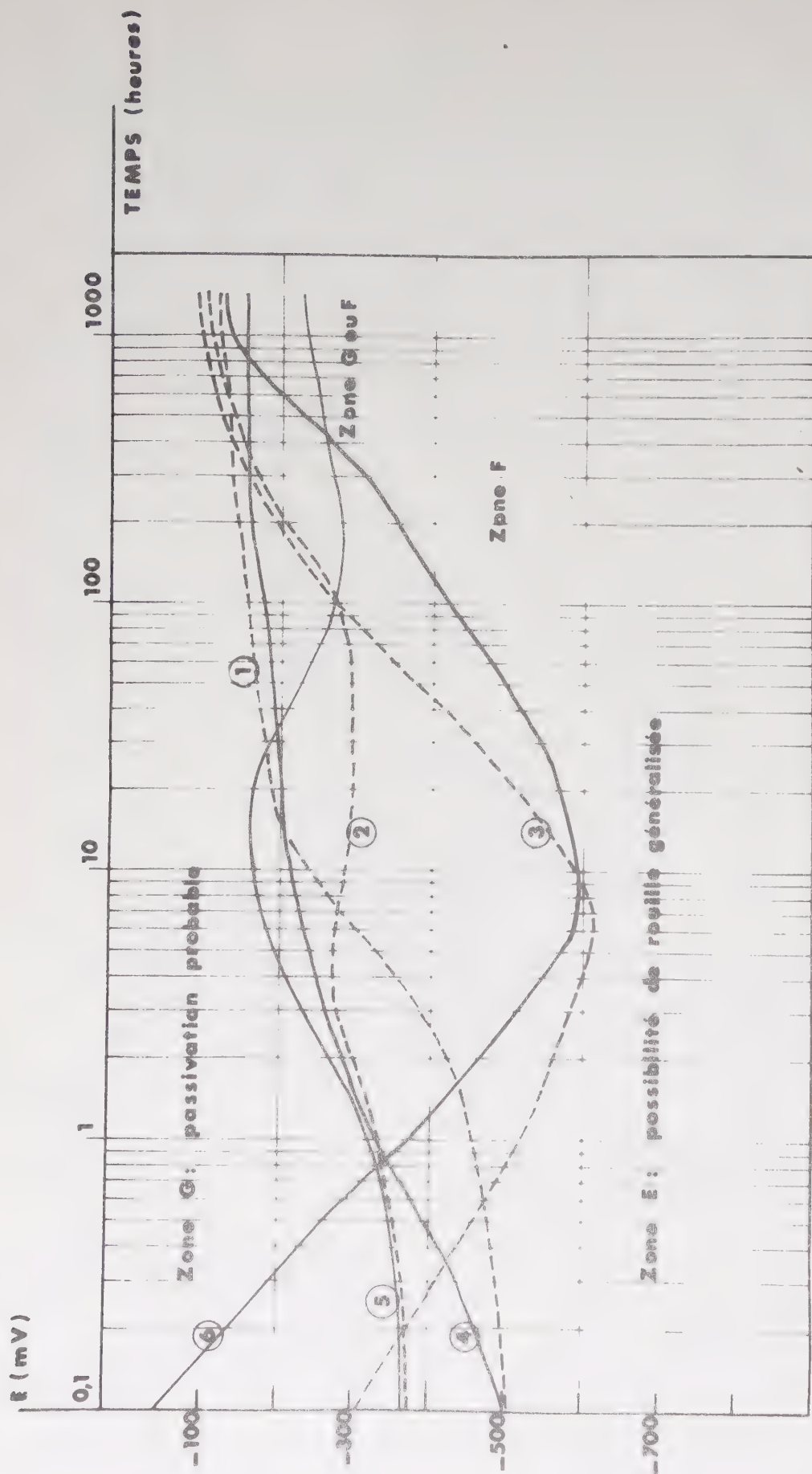


Fig. 58 - Evolution du potentiel des aciers dans du ciment et du mortier en cours de prise.

lue plus rapidement vers une zone de non-corrosion que l'acier initialement non oxydé. Ceci d'ailleurs a toujours été vérifié dans la pratique du béton armé; il n'y a aucun inconvénient à enrober des armatures oxydées à condition, bien entendu, que la couche d'oxyde (rouille) soit adhérente et ne porte pas préjudice à la liaison acier-béton. L'acier inoxydable tend, de son côté, vers un domaine de non-corrosion.

Reportons-nous aux données concernant les comportements respectifs d'une armature rouillée, et d'une armature nette, noyées dans le béton. Selon PETROCOKINO (66) les armatures très rouillées au moment de la mise en oeuvre sur le chantier "sont parfaitement nettes après la prise", à la suite de l'absorption des oxydes de fer par le liant. Ceci est dû au fait que dans un milieu très alcalin, en présence de chaux hydratée, la rouille est transformée en ferrite de calcium suivant la réaction :



Selon BERTHIER (69), l'évolution des armatures nettes s'effectue en deux temps : le processus primaire est l'oxydation du fer superficiel; le processus secondaire est la diffusion lente du cation fer dans le béton jusqu'à plusieurs centimètres de l'armature. Quand on casse le béton, on voit très souvent la surface du fer se séparer très nettement du béton taché de rouille. La netteté de la surface du fer est la preuve que le fer est passé dans un état de corrosion généralement non préjudiciable du point de vue de ses propriétés mécaniques.

Sur la même figure sont donnés les résultats concernant les mêmes aciers mais incorporés dans du mortier normal tel qu'il est défini au paragraphe 28. Si les potentiels obtenus sont légèrement

plus négatifs que ceux correspondant à la pâte pure l'allure générale des courbes est semblable et les possibilités de corrosion sont exclues.

### 53) INFLUENCE DU CHLORURE DE CALCIUM :

La figure 59 montre les courbes  $E = f(t)$  obtenues pour les trois aciers utilisés (inoxydable, non oxydé, oxydé) placés soit dans une pâte de ciment à 1% de  $\text{CaCl}_2$  soit dans du mortier également à 1% de  $\text{CaCl}_2$  par rapport au poids de ciment anhydre.

Nous constatons que les courbes tendent, comme précédemment, vers un domaine où la corrosion est exclue.

La figure 60 concerne la pâte de ciment et le mortier additionné de 2% de  $\text{CaCl}_2$ . Les valeurs négatives obtenues sont nettement plus grandes en valeur absolue que pour une addition de 1% de  $\text{CaCl}_2$ . L'acier non oxydé 5 demeure dans une zone où la corrosion est possible. L'acier oxydé est toujours dans une position plus favorable.

La figure 61 relative à 5% de chlorure de calcium indique que les risques de corrosion sont considérablement aggravés. Seuls les deux aciers inoxydables dans la pâte de ciment et dans le mortier sont dans un domaine non dangereux.

De l'ensemble de ces expériences nous pouvons déduire deux nouvelles courbes donnant le potentiel des différents aciers en fonction du pourcentage de chlorure de calcium à des temps déterminés (10 heures, 100 heures, et 1000 heures).

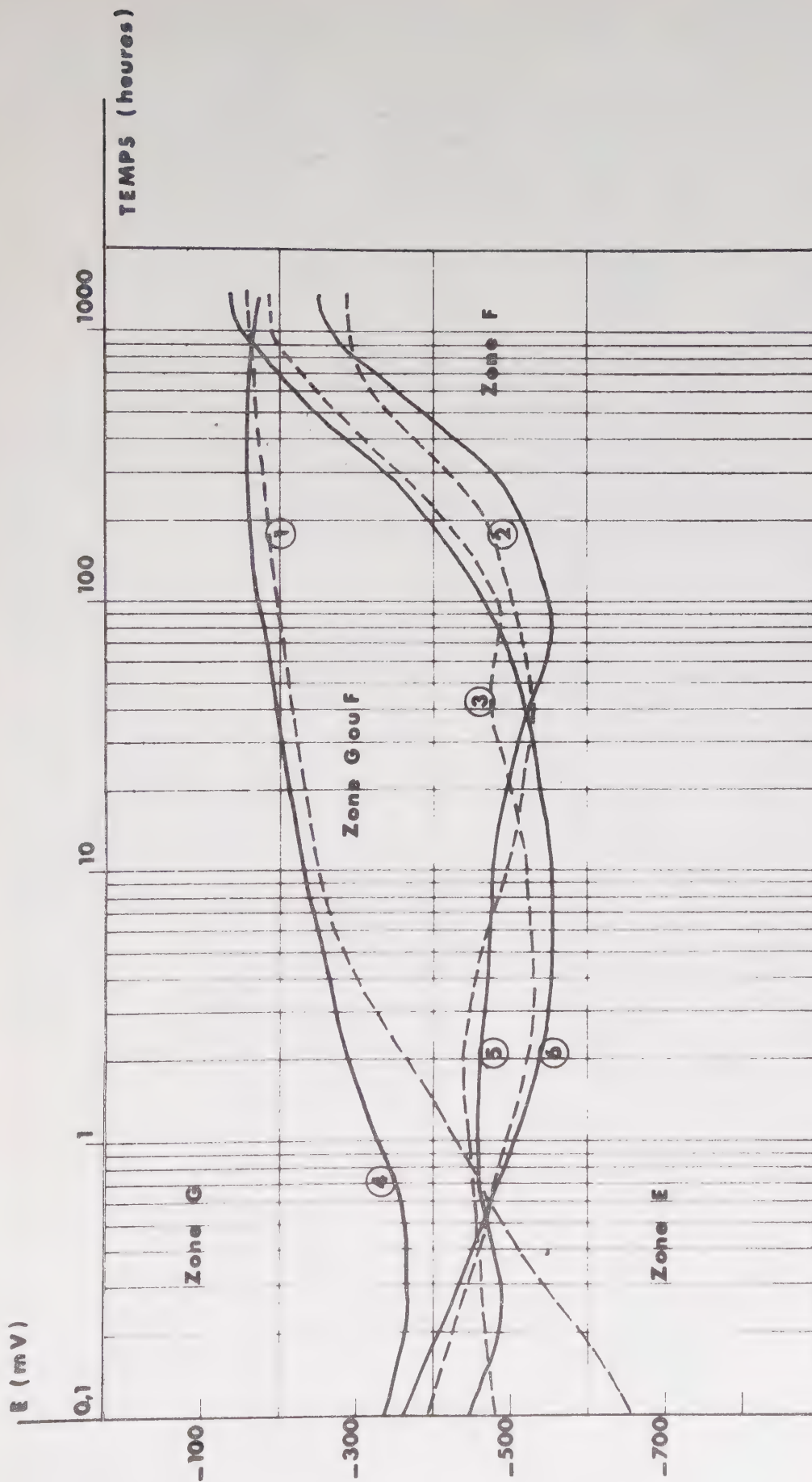


Fig. 59 - Evolution du potentiel des aciers dans du ciment et du mortier additionnés de 1 % de  $\text{CaCl}_2$  en cours de prise

- 1 - Pâte de ciment acier inoxydable
- 2 - " " " acier non oxydé
- 3 - " " " acier oxydé
- 4 - Mortier acier inoxydable
- 5 - " " " acier non oxydé
- 6 - " " " acier oxydé

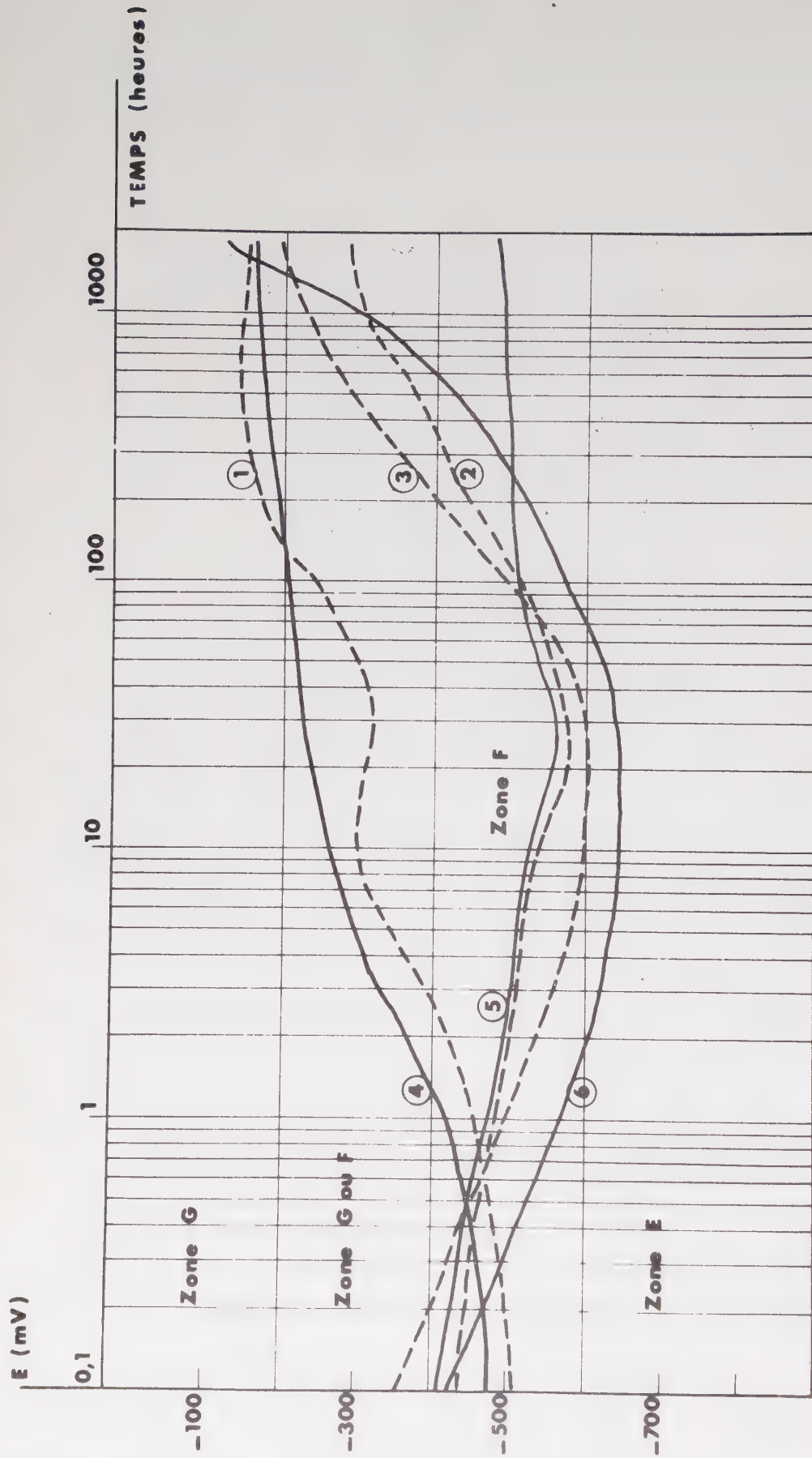


Fig. 60 - Evolution du potentiel des aciers dans du ciment et du mortier additionnés de 2 % de  $\text{CaCl}_2$  en cours de prise.

- 1 - Pâte de ciment acier inoxydable
- 2 - " " " acier non oxydé
- 3 - " " " acier oxydé
- 4 - Mortier acier inoxydable
- 5 - " " " acier non oxydé
- 6 - " " " acier oxydé

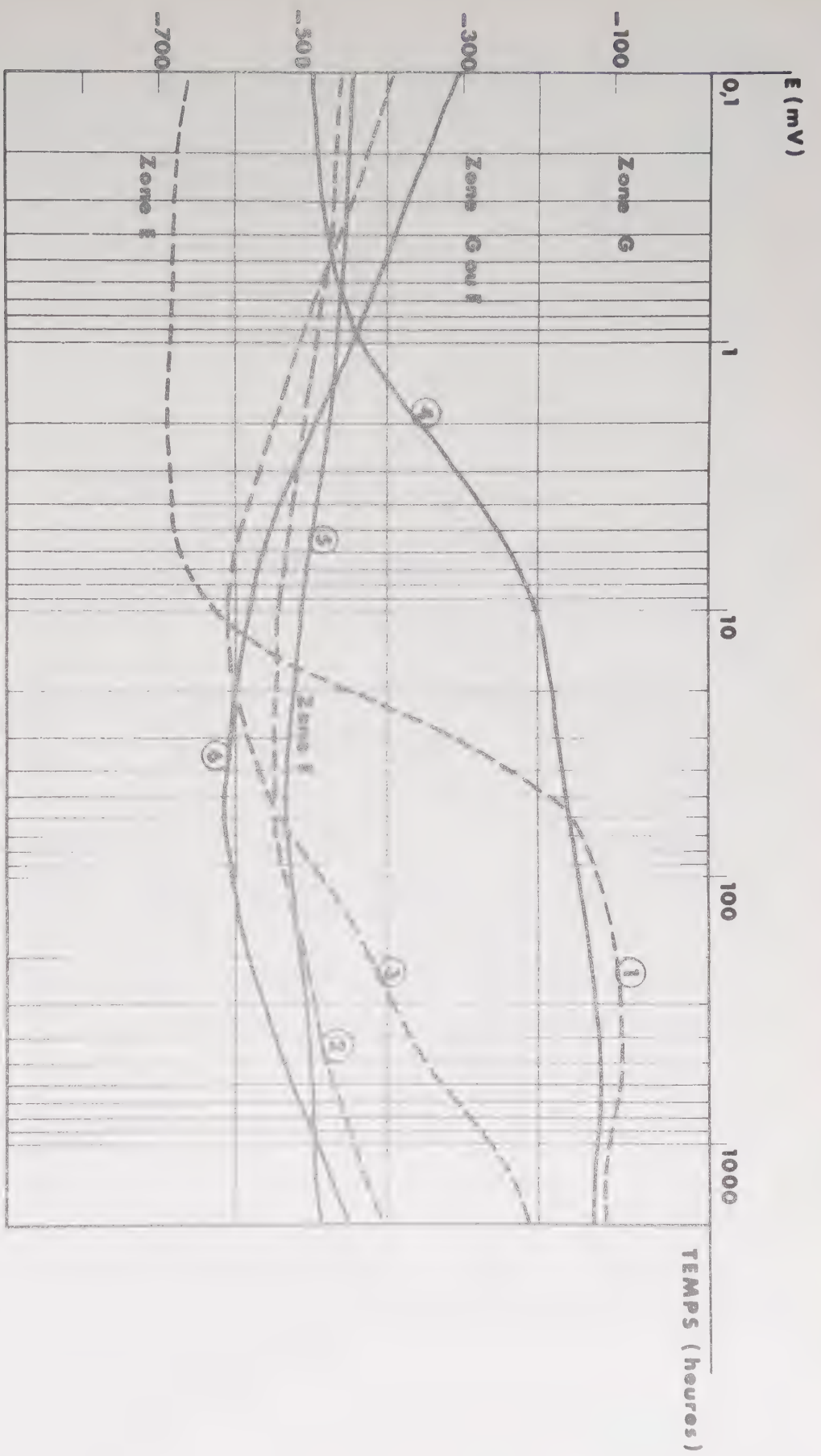


Fig. 61 - Evolution du potentiel des aciers dans du ciment et du mortier additionnés de 5 %  $\text{CaCl}_2$  en cours de prise

- 1 - Pâte de ciment acier inoxydable
- 2 - " " " " " " " " " " " "
- 3 - " " " " " " " " " " " "
- 4 - Mortier acier inoxydable
- 5 - " " " " " " " " " " " "
- 6 - " " " " " " " " " " " "

Les résultats concernant les aciers incorporés à la pâte de ciment sont donnés figure 62 . Notons tout d'abord la position extrêmement favorable de l'acier inoxydable qui ne semble pas affecté par la présence de  $\text{CaCl}_2$ . A 10 heures d'hydratation, l'acier oxydé est dans une position plus défavorable que l'acier non oxydé. A 100 heures leur comportement est presque identique. A 1000 heures c'est l'acier non oxydé au départ qui est dans une zone plus dangereuse que l'acier oxydé.

Les mêmes remarques sont à faire pour la figure 63 qui concerne le mortier. Notons seulement que les aciers, excepté l'acier inoxydable, ont des potentiels plus négatifs que ceux qu'ils avaient dans la pâte pure.

Il faut remarquer que le dispositif expérimental proposé nous permet de suivre le comportement de métaux incorporés au ciment dans les conditions d'étude les plus favorables eu égard au phénomène de corrosion. Nous évaluons un risque minimum de corrosion : en effet, dans la pratique, la pâte n'est pas aussi homogène, le béton est soumis à des influences extérieures multiples : aération différentielle, réactions chimiques diverses (carbonatation, sulfatation, etc.) hygrométrie et température variables.

## CONCLUSION

L'ensemble des résultats exposés est en accord avec ceux que nous avons obtenus avec du ciment Portland contenant des cendres (70). En ce qui concerne l'acier non oxydé nos valeurs recoupent celles données antérieurement par LOBRY de BRUYN (71) KAESCH (72) BAUMEL et ENGELL (73) (74). Nos premiers résultats concernant le comportement de l'acier oxydé ont été confirmés récemment par les travaux de J.I. KARPINSKI (75).

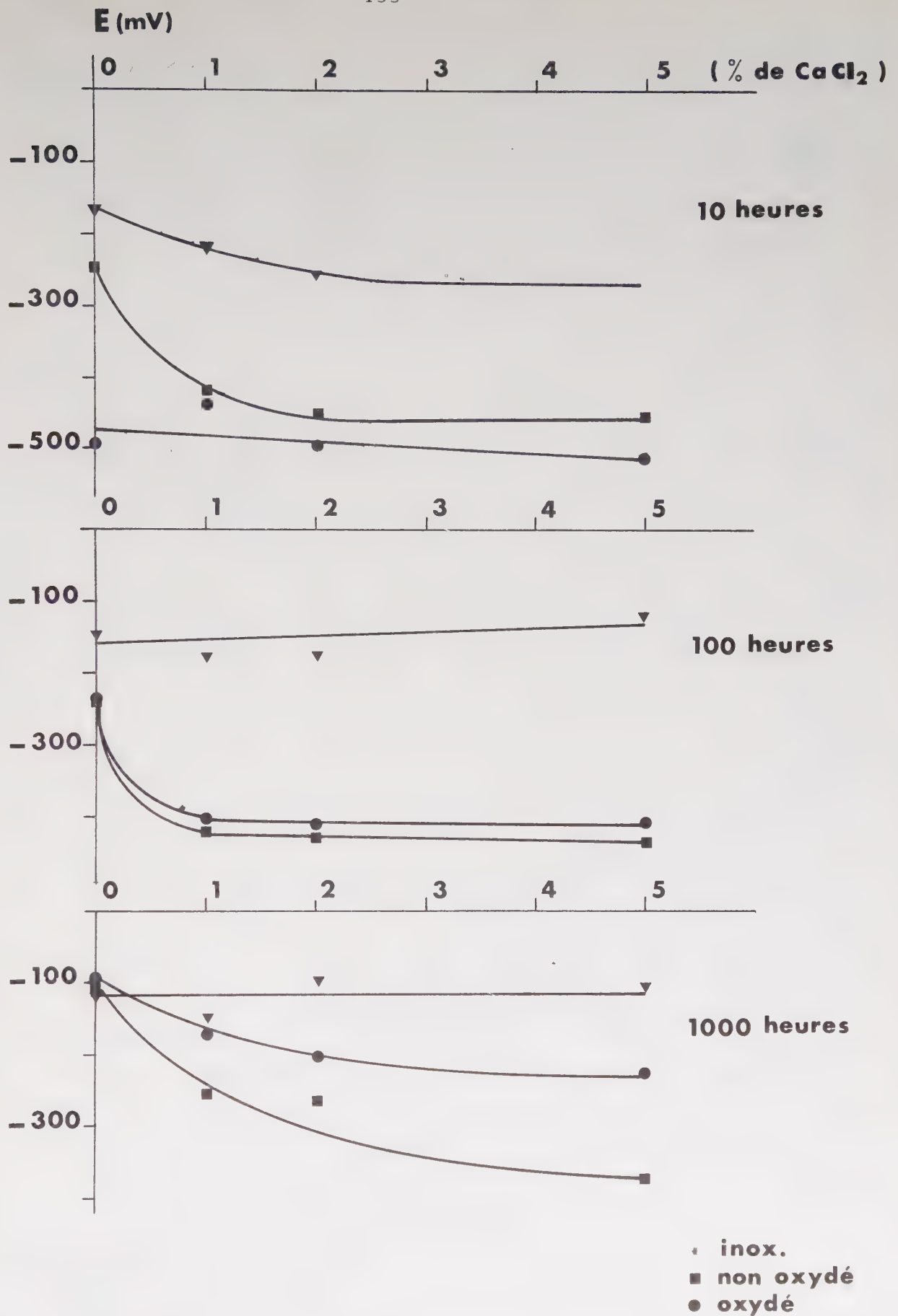


Fig. 62 - Potentiel des aciers dans une pâte de ciment en fonction de l'addition de chlorure de calcium.

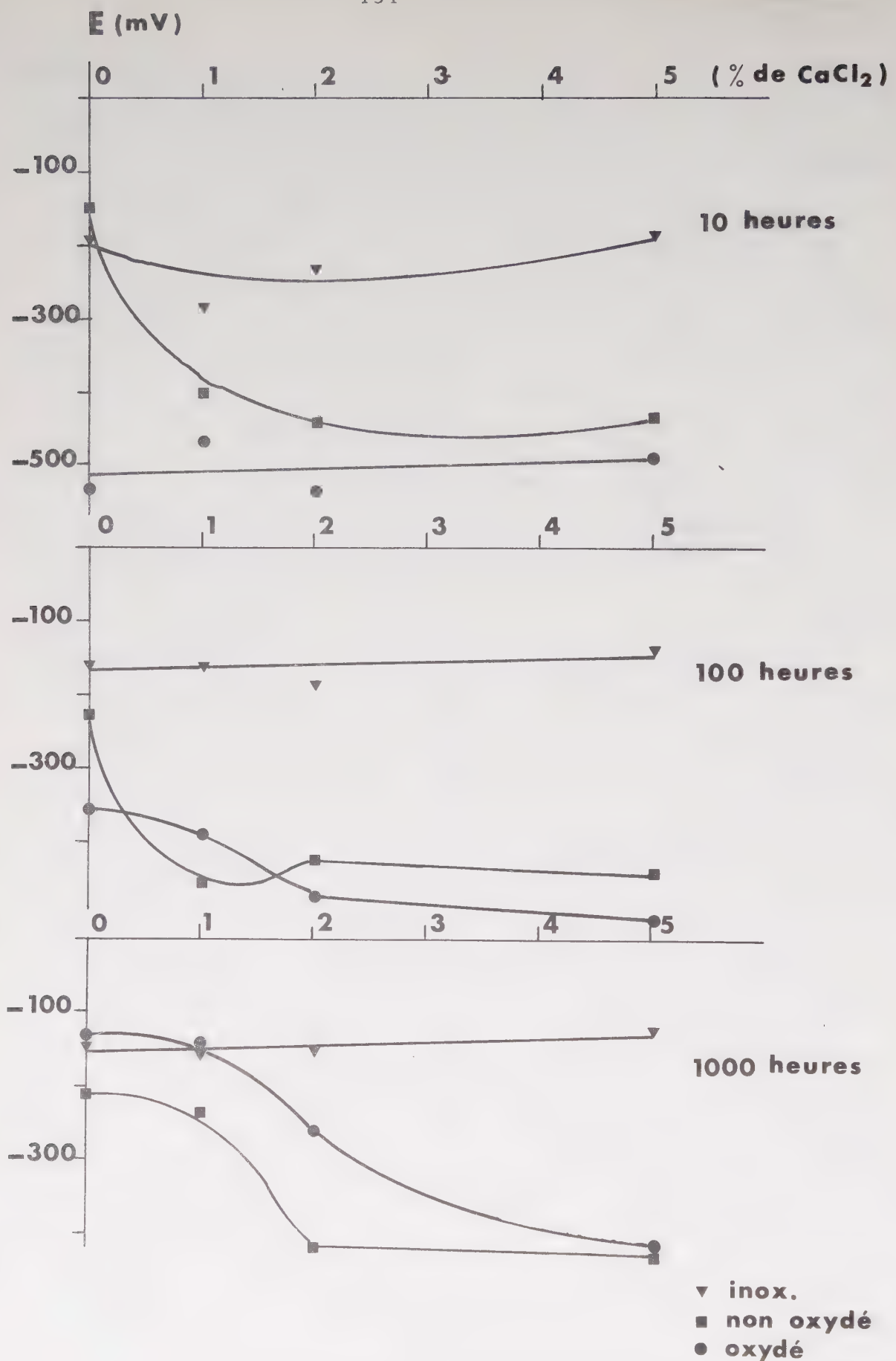


Fig. 63 - Potentiel des aciers dans du mortier en fonction de l'addition de chlorure de calcium.

## RESUME ET CONCLUSIONS

L'idée directrice de ce travail est d'étudier le comportement du ciment Portland artificiel dans des conditions de mise en oeuvre et de conservation se rapprochant le plus possible de celles régissant les applications industrielles du matériau.

L'étude porte sur l'influence d'une addition de chlorure de calcium sur les propriétés physico-chimiques et mécaniques des pâtes et des mortiers.

La mise en oeuvre de techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X et de l'analyse thermique différentielle , permet notamment de mettre en évidence le chloroaluminate de calcium hydraté dans les pâtes chlorurées. Une synthèse de ce produit a été effectuée. Les bilans réactionnels de la formation de ce composé, ainsi que ceux concernant l'action du gypse sur les aluminates, laissent présager la formation d'une phase ferrite. L'étude du ciment industriel utilisé montre en outre que les sulfates présents ne sont pas totalement sous forme de gypse comme il est de règle. On note la présence de semihydrate provenant vraisemblablement de la déshydratation partielle du gypse au contact du ciment incomplètement refroidi lors de l'addition en usine. Avec l'eau de gachage, le semihydrate redonne du gypse qui ne semble pas avoir la même réactivité avec les aluminates que le gypse initial. Au point de vue expérimental, une grande difficulté réside dans la définition du protocole de séchage avant les traitements thermiques.

En ce qui concerne les propriétés mécaniques, il faut signaler l'accroissement très net du retrait et du gonflement des mortiers en fonction de l'addition de chlorure de calcium. L'augmentation est due en partie à la présence d'hydrates liquides provenant de  $\text{CaCl}_2$  et qui ont la possibilité de migrer hors de la masse de l'éprouvette.

Les gains en résistance mécanique, par rapport au mortier témoin, dus à l'addition de 1 % de  $\text{CaCl}_2$ , sont peu importants et parfois même négatifs. Pour 2 % et 5 % l'augmentation, très nette dans les premiers temps d'hydratation où elle est proportionnelle au pourcentage de chlorure, s'estompe dans le cas d'une conservation sous eau.

L'influence du chlorure de calcium, si l'on excepte la dose de 1 %, est très favorable sur la tenue des bétons au gel.

Les aciers, dans la pratique du béton armé, sont situés au voisinage des surfaces. Le phénomène de migration du  $\text{CaCl}_2$  vers la périphérie des sections, que nous avons mis en évidence lors de l'étude du retrait, nous a conduit à mettre au point un protocole d'essai, afin de déterminer les risques de corrosion. Le tracé des courbes donnant l'évolution du potentiel des aciers en fonction du temps, permet de faire les constatations suivantes :

- les risques de corrosion augmentent en fonction de l'addition en chlorure de calcium,
- l'utilisation d'aciers préalablement oxydés est toujours préférable.

## BIBLIOGRAPHIE

- ( 1) H.F.W. TAYLOR - The chemistry of cements. Academic Press, London and New-York, 1964
- ( 2) M. J. BROCARD - Annales de l'I T B. T P., 1948, 12, 1-31
- ( 3) R.H. BOGUE - La chimie des ciments Portland, Eyrolles Editeur, Paris, 1962,
- ( 4) M. Von EUW - Silic. Industr. 1958, 23,déc. 643-9
- ( 5) H.G. SMOLCZYK - Zement - Kalk - Gips, Dtsch, 1961, 12, 558-66
- ( 6) M.G. MIDGLEY, D. ROSAMAN, K.E. FLETCHER - Internat. Sympo- sium, Washington 1960
- ( 7) D.L. KANTRO, L.E. COPELAND, C.H. WEISE, S. BRUNAUER - Journal of P.C.A. Research, 1964, janv. 20-40
- ( 8) M. PAPADAKIS et M. VENUAT - Fabrication et utilisation des liants hydrauliques - Paris - 1964 (publié à compte d'auteurs)
- ( 9) K.T. GREENE - Chemistry of cement - Proc. of the Fourth Intern. Symp., Washington, 1960 - 1, 359-85
- (10) N. FUKUDA, M. YAMADA - Semento Cjijtutsu Nenpo 1963, 17, 69-73
- (11) H.E. SCHWIETTE, T. IWAI - Zement - Kalk - Gips, Dtsch, 1964, 9, 379-86
- (12) H. LAFUMA - Liants hydrauliques - Dunod Editeur, Paris, 1965
- (13) W.C. HANSEN - Mat. Res. Stand. USA 1962, 2, 6, 490-93
- (14) H.E. SCHWIETTE et W. LUDWIG - La chimie des ciments Centre National de Recherches Scientifiques et Techniques pour l'industrie cimentière, Bruxelles, 17 mars 1965
- (15) W. RICHARTZ, F.W. LOCHER - Zement - Kalk - Gips, Dtsch, 1965, sep., n°9, 449-59
- (16) H.G. SMOLCZYK - Zement - Kalk - Gips, Dtsch., 1965, mai, n°5, 238-46
- (17) D.L. KANTRO, L.E. COPELAND, E.R. ANDERSON - Amer. Soc. Test. Mat. 1960, n°60, 1020-1035

- (18) R. SERSALE, R. AIELLO - Revue des Matériaux, 1966, n° 612,  
337-342
- (19) R. TURRIZIANI et G. SCHIPPA - La ricerca scientifica 1955, n°25,  
3102-6
- (20) R. ALEGRE - Revue des matériaux, 1962, n° 566, 301-314
- (21) N. TENOUTASSE - Revue des matériaux, 1966, n°604, 18-26
- (22) J.W. JEFFERY - Proc. of the Third Inter. Symp. on the chemistry  
of cement - London 1952, p. 45, Cement and concrete Association,  
London
- (23) N. YANNAQUIS, M. REGOURD, M. MAZIERES, Ch et A. GUINIER -  
Bull. Soc. Fr. Minér 1962, 85, 271
- (24) R.W. NURSE, H.G. MIDGLEY et J.W. WELCH : 1961, D.S.I.R.  
Building Research Station, note n°A 95
- (25) H. MIYABE et D.M. ROY - J. Amer. Ceram. Soc. 1964, 47, 7,  
318-19
- (26) W.C. HANSEN - J. Amer. Ceram. Soc. 1928, 11, 68-78
- (27) G.A. RANKIN et F.E. WRIGHT - Amer. J. Sci. 1915, 39, 31
- (28) R. PIECE - Bull. Suisse de Minér. et Pétrogr. 1961, vol. 41/2, 303,  
10
- (29) J.D.C. Mc DONNEL - Miner. Mag. 1954, 30, 293
- (30) R. GAZE et R.S.H. ROBERTSON - Mag. Concr. Res. 1956, 8, 7
- (31) G.L. KALOUSEK - J. Amer. Ceram. Soc. 1957, 40, 74
- (32) G.L. KALOUSEK - Proc. of the Third Inter. Symp. on the chemistry  
of cements, London, 1952, p. 296, Cement and Concrete Association  
London
- (33) G.L. KALOUSEK et A.F. PREBUS - J. Amer. Ceram. Soc. 1958  
41, 124
- (34) H.E. MIDGLEY - Chemistry of cement - Proc. of the fourth Inter.  
Symp. Washington, 1960, p. 479, NBS, Monograph 43, US Depart-  
ment of Commerce
- (35) G.L. KALOUSEK, J.S. LOGIUDICE et W.H. DODSON - J. Amer.  
Ceram. Soc. 1954, 35, 7
- (36) L.S. DENT GLASSER, H. FUNK, W. HILMER et H.F.W. TAYLOR -  
J. Appl. Chem. 1961, 11, 186

- (37) E.R. BUCKEL, J.A. GARD et H.F.W. TAYLOR - J. Chem. Soc. 1958, 1351
- (38) W.L. de KEYSER - La chimie des ciments - Centre National de Recherches Scientifiques et Techniques pour l'industrie cimentière Bruxelles, 17 mars 1965
- (39) FRIEDEL - Bull. Soc. Fr. Minér. 1897, n°19, 12
- (40) L. FORSEN - Zement, 1933, 22
- (41) C. MYLIUS - Acta Acad. Aboensis, 1933, 7, 3
- (42) J. FORET - Actualités Scientif. et Indust. 1935, 213
- (43) L.S. WELLS - Bureau of Standards, J. Research. Paper, 1928, 34
- (44) KUHL et ULBRICH - Zement, 1925, 14
- (45) FEITKNECHT - Helvetica Chimica Acta, 1942, 25
- (46) H. LAFUMA - Thèse, 1925, Paris
- (47) A.M. ROSENBERG - J. Amer. Concr. Inst. 1964, 61
- (48) R.C. SLOANE, W.J. CAUGHEY, W.D. FOSTER, C. SHREVE - Bulletin 61, The Engineering Experiment Station, Ohio State University, 1931
- (49) E.P. ANDREEVA - Zh. prikl. Khim. SSSR, 1960, 33, 5, 1045-8
- (50) A.E. TORNEBOHM - Tonindustr. Ztg. 1148, 1897
- (51) H. INSLEY - J. Res. mat. Bur. Stand. 1936, 17, 353  
1940, 25, 295
- (52) S. BRUNAUER - Amer. Scientist. 1962, 50, 1, 210-29
- (53) J.C. CUBAUD, M. MURAT, C. EYRAUD - C. R. Acad. Sc. Paris 1966, t. 262, 977-980
- (54) J.C. CUBAUD, M. MURAT, C. EYRAUD - Revue des Matériaux 1966, n°609
- (55) PASCAL - Nouveau traité de Chimie Minérale - Tome 4 - p. 316,  
321, 328
- (56) M. DURIEZ et J. ARRAMBIDE - Nouveau traité des matériaux de construction - Dunod Editeur, Paris, 1961
- (57) S.A. MIRONOV - Le bétonnage d'hiver - Dunod éditeur, Paris 1958
- (58) A. JOISEL - Revue des Matériaux, 1961, n°209, 209-217
- (59) KUBELKA - Z. Electrochem. 1932, 38, 611

- (60) T. C. POWERS - Résistance au gel du béton jeune - 1957  
Association française de Recherches et d'Etudes sur les Matériaux  
de Construction - 12 Rue Brancion Paris
- (61) K. WALZ et J. BONZEL - Béton - Dtsch. 1961, n°11, 35-4 B
- (62) A. PIRSON - La corrosion des bétons et des métaux en contact avec  
les ciments et les bétons - Centre belge de la Corrosion, novembre  
1952.
- (63) U. R. EVANS - Metallic Corrosion, Passivity and Protection  
Ed. Arnold, London 1946
- (64) U. R. EVANS - Précis de Corrosion (Trad G. DECHAUX)  
Dunod 1952
- (65) POURBAIX - Thermodynamique des solutions aqueuses diluées.  
Meinema Delft et rapports CEBELCOR (n° 21 en particulier)
- (66) D. PETROCOKINO - Ann. ITBTP, Sept. 1960, 917-931
- (67) A. KLEINLOGEL - L'influence des divers éléments physico-chimiques  
sur les bétons - Dunod, 1960, p. 106-107
- (68) A. NICOL - Revue des Matériaux, 1956, n° 487, 71-82
- (69) R. M. BERTHIER - Silicates industriels, 1951, 329-333
- (70) J. C. CUBAUD, M. MURAT, C. EYRAUD - Revue des Matériaux  
1965, n°603
- (71) C. A. LOBRY de BRUYN et E. M. THEISSING - Zement - Kalk -  
Gips, 1962, n°2, 71-77
- (72) H. KAESCHE - Zement - Kalk - Gips 1959, n°7, 289-294
- (73) A. BAUMEL et H. J. ENGELL - Arch. Eisenhüttenwes, 1959, n°7  
417-428
- (74) A. BAUMEL - Zement - Kalk - Gips 1959, n°12, 294-305
- (75) J. I. KARPINSKI - Revue des matériaux, 1967, n°617, 53-58

## TABLE DES MATIERES

|                                                                                           | Pages |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| <u>INTRODUCTION</u>                                                                       | 11    |
| <u>CHAPITRE I - GENERALITES ET DONNEES<br/>BIBLIOGRAPHIQUES</u>                           |       |
| 11) Le clinker, structure des constituants anhydres                                       | 15    |
| 12) Réactions d'hydratation du ciment Portland, structure des composés hydratés           | 16    |
| 13) Comportement thermique du ciment Portland et de ses produits d'hydratation            | 23    |
| 14) Influence de l'adjonction de chlorure de calcium                                      | 26    |
| <u>CHAPITRE II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET<br/>APPAREILLAGE</u>                        | 29    |
| 21) Examens microscopiques                                                                | 29    |
| 22) Diffraction des rayons X                                                              | 31    |
| 23) Traitements thermiques                                                                | 32    |
| 24) Dosages chimiques                                                                     | 32    |
| 25) Essais mécaniques                                                                     | 35    |
| 26) Essais au gel                                                                         | 38    |
| 27) Essais de corrosion                                                                   | 40    |
| 28) Préparation et mode de conservation des éprouvettes                                   | 42    |
| <u>CHAPITRE III - INFLUENCE DU CHLORURE DE CALCIUM<br/>SUR LES PRODUITS D'HYDRATATION</u> | 43    |
| 31) Ciment utilisé                                                                        | 43    |
| 32) Etude structurale                                                                     | 51    |
| 33) Evolution thermique des phases hydratées                                              | 67    |
| 34) Bilan réactionnel                                                                     | 82    |

|                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <u>CHAPITRE IV</u> - INFLUENCE DU CHLORURE DE CALCIUM<br>SUR LES PROPRIETES MECANIQUES ET<br>TENUE AU GEL                      | 89  |
| 41) Déformations linéaires                                                                                                     | 89  |
| 42) Résistances mécaniques et modules d'élasticité                                                                             | 100 |
| 43) Tenue au gel                                                                                                               | 110 |
| <br><u>CHAPITRE V</u> - INFLUENCE DU CHLORURE DE CALCIUM<br>SUR LA POSSIBILITE DE CORROSION DES<br>ACIERS INCORPORES AU CIMENT | 121 |
| 51) Corrosion électrochimique                                                                                                  | 121 |
| 52) Résultats de la pâte pure et du mortier sans adjuvant                                                                      | 124 |
| 53) Influence du chlorure de calcium                                                                                           | 128 |
| <br><u>RESUME ET CONCLUSION</u>                                                                                                | 135 |
| <br><u>BIBLIOGRAPHIE</u>                                                                                                       | 137 |

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

Fabrications et utilisations de l'argile expansée

Vu :

Les membres du Jury,

|              |            |
|--------------|------------|
| C. EYRAUD    | Président  |
| Y. TRAMBOUZE |            |
| M. CHEVRETON | Examineurs |
| M. MURAT     |            |

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer

Lyon, le 21 NOV. 1967

Le Recteur  
Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS





